Année 1971

N° d'ordre 28

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel POTTIER

Ingénieur E. S. C. I. L.
Licencié ès Sciences

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ECHANGE HYDROGENE - DEUTERIUM EN PRESENCE DE CATALYSEURS A BASE D'OXYDE DE NICKEL

Soutenue le 30 avril 1971 devant la Commission d'Examen

M. S.J. TEICHNER	Président
M. C. EYRAUD M. E. ROTH M. G. DIRIAN	Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552624_0005

Année 1971 N° d'ordre 28

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel POTTIER

Ingénieur E. S. C. I. L.
Licencié ès Sciences

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ECHANGE HYDROGENE - DEUTERIUM EN PRESENCE DE CATALYSEURS A BASE D'OXYDE DE NICKEL

Soutenue le 30 avril 1971 devant la Commission d'Examen

M. S.J. TEICHNER — Président

M. C. EYRAUD
M. E. ROTH
M. G. DIRIAN
} Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. Le Professeur J. BOIDIN .

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé .

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant .

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant .

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES	DIRECTEURS
U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN .
U.E.R. médicale Alexis-Carrel	M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE .
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT .
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé.
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN .
U.E.R. de Biologie Humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé.
Institut Régional d'Education Physique et Sportive	M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER .
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY.
U.E.R. de Chimie et Biochimie	Mlle le Professeur D. GAUTHERON .
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID .
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. le Professeur J. CHANEL .
U.E.R. de Physique nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN .
Institut Universitaire de Technologie I	M. le Professeur L. FEUVRAIS .
Institut Universitaire de Technologie II	M. J. GALLET .
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY .

Secrétaire Général : M. N...

A MONSIEUR LE PROFESSEUR M. PRETTRE

Correspondant de l'Institut

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En témoignage de mon profond respect et de ma vive gratitude.

A MONSIEUR S.J. TEICHNER

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

En témoignage de mon respect et de ma reconnaissance.

A mes Parents

A ma Femme

A mon Fils

En témoignage de toute mon affection.

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. Le Professeur J. BOIDIN .

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé .

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant .

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant .

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES	DIRECTEURS
U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN .
U.E.R. médicale Alexis-Carrel	M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE .
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT .
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé.
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN .
U.E.R. de Biologie Humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé.
Institut Régional d'Education Physique et Sportive	M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER .
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY.
U.E.R. de Chimie et Biochimie	Mlle le Professeur D. GAUTHERON .
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID .
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. le Professeur J. CHANEL .
U.E.R. de Physique nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN .
Institut Universitaire de Technologie I	M. le Professeur L. FEUVRAIS .
Institut Universitaire de Technologie II	M. J. GALLET .
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY .

Secrétaire Général : M. N...

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, à Villeurbanne.

Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur M. PRETTRE, Directeur de cet Institut, notre profonde reconnaissance pour la confiance qu'il nous a témoignée et l'aide bienveillante qu'il nous a apportée tout au long de l'exécution de ce travail.

Que Monsieur le Professeur TEICHNER trouve ici les remerciements et le témoignage de notre gratitude pour l'aide efficace qu'il nous a apportée. Il a orienté et guidé nos recherches en critiquant et en discutant nos résultats.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Commissariat à l'Energie Atomique. Nous sommes heureux d'exprimer notre gratitude à Messieurs ROTH et DIRIAN pour l'intérêt constant qu'ils ont bien voulu porter à notre travail.

Nous adressons nos remerciements à Messieurs les Professeurs PRETTRE et TEICHNER ainsi qu'à Messieurs ROTH et DIRIAN pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de constituer notre Jury de thèse.

Les nombreuses discussions que nous avons eues avec Monsieur GRAVELLE furent pour nous très fructueuses.

Nous ne saurions oublier l'aide que nous a apportée Monsieur RICHARD dont les travaux ont contribué à l'interprétation de nos résultats.

Il nous est agréable de remercier Monsieur DUCARME et Madame ROULLET qui ont effectué pour nous de délicates analyses au spectromètre de masse.

Nous sommes heureux, enfin, de souligner ce que nous devons à nos camarades de laboratoire qui ont su créer un climat d'amicale sympathie.

INTRODUCTION

Depuis une vingtaine d'années, les procédés de catalyse hétérogène connaissent un développement considérable. En dépit du grand succès technique des catalyseurs, l'explication de leur mécanisme d'action ne peut être avancée que dans peu de cas. On sait depuis longtemps que les interactions entre la phase gazeuse et la surface du solide, en particulier la chimisorption des réactifs, jouent un rôle important dans le mécanisme de l'action catalytique (I). L'étude de ces interactions présente cependant des difficultés car il est souvent impossible d'isoler et de déterminer les individualités formées à la surface du catalyseur.

Les théories de l'hétérogénéité de la surface (2) et du facteur géométrique (I) (3) permettent d'expliquer certains résultats expérimentaux. Cependant ces hypothèses ne peuvent être généralisées.

La théorie moderne du champ cristallin superficiel (4), basée sur l'influence du champ électrique créé par les anions d'un cristal ionique sur les électrons d des cations n'a pas encore permis d'interpréter beaucoup de résultats ; toutefois il est probable que son développement doit au moins permettre d'expliquer les phénomènes d'adsorption.

Depuis une quinzaine d'années, une relation entre les propriétés adsorbantes et électroniques de certains solides a été mise en évidence (5) (6) (7). Une réaction de catalyse

hétérogène procède initialement par une étape de chimisorption qui peut être accompagnée d'un transfert d'électrons entre le gaz et le solide. De ce fait, la structure électronique d'un catalyseur et les propriétés adsorbantes de sa surface risquent d'être intimement liées (8). La théorie des bandes (9) (IO) a rencontré quelques succès, cependant elle est souvent inapplicable car les phénomènes d'adsorption ne font pas toujours intervenir un transfert d'électrons.

La théorie électronique de la catalyse (5) (II) (I2) (I3) (I4) est une tentative de généralisation de la théorie de l'adsorption. Elle donne un modèle logique des processus d'interaction entre la phase gazeuse et la phase solide. La relation entre les propriétés catalytiques et la position du niveau de FERMI d'un solide semi-conducteur a été nettement établie par WOLKENSTEIN (I3) (I4) dans un certain nombre de cas.

La vitesse d'une réaction dont l'étape déterminante est un transfert d'électrons peut être accélérée ou ralentie par un déplacement du niveau de FERMI du solide. Ces déplacements sont provoqués par la modification du nombre de certains défauts structuraux.

Le dopage des semi-conducteurs, c'est-à-dire l'introduction dans le réseau d'ions de valence différente de celle des ions normaux du réseau, apporte au solide ces défauts de caractère accepteur ou donneur d'électrons. Le dopage doit ainsi permettre d'obtenir des informations sur l'importance du processus de transfert électronique dans le mécanisme de l'action catalytique.

Bien que la théorie électronique de la catalyse ait été brillamment confirmée par de nombreux résultats expérimentaux, la généralisation de cette théorie rencontre quelques difficultés. Cela provient de la mauvaise détermination de la structure électronique de la surface active d'un catalyseur. En effet, seul le niveau de FERMI global est connu alors que les propriétés catalytiques sont conditionnées par la position du niveau de

FERMI à la surface du solide.

Afin d'établir une relation entre les propriétés électroniques d'un semi-conducteur et l'activité catalytique, les théoriciens ont recherché des réactions simples. Ainsi les réactions faisant intervenir uniquement des espèces de même nature chimique ont été très étudiées. En particulier la conversion orthohydrogène-parahydrogène et, depuis la découverte du deutérium, l'échange isotopique hydrogène-deutérium ont été l'objet de nombreux travaux.

$$o\text{-}H_2 \rightleftharpoons p\text{-}H_2$$
$$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2\ HD$$

Un grand nombre de solides, non seulement les métaux et les oxydes métalliques mais aussi le verre, le carbone et certains halogénures minéraux catalysent l'échange hydrogène-deutérium. De nombreux mémoires ont été publiés mais les principaux concernent l'étude de cette réaction au contact des métaux et des oxydes :

I) <u>METAUX</u>

nickel (I5) (I6) (I7) (I8) (I9) (20) (2I)
alliages Ni-Cu (22)
tungstène (23)
germanium (24) (25)
platine (26)
fer (27)
palladium (28)
cuivre (29)

2) <u>OXYDES</u>

ZnO (30) (3I) (32) (33) (34)
CoO (35)
Cr_2O_3 (36) (37) (38) (39)
Al_2O_3 (40) (4I) (42)
TiO_2, V_2O_5, Cr_2O_3 (43) (44)
oxydes de terres rares (45)
séries d'oxydes (46) (47) (48)

Malgré sa simplicité apparente, le mécanisme de cette réaction reste quelque peu obscur. Des résultats contradictoires ont été observés sur des échantillons de germanium dopé : BORESKOV (24) ne constate aucune relation entre l'activité catalytique et la structure électronique du germanium, contrairement aux résultats de MOORE, TAYLOR et SMITH (25). Sur les oxydes semi-conducteurs la possibilité d'un transfert d'électrons au cours de l'échange est discutée. Elle a été mise en évidence dans certains cas (49) (50). Le tableau I montre en effet qu'il existe une relation entre la constante de vitesse k de l'échange et la concentration en électrons libres ou trous positifs du solide.

TABLEAU I

Catalyseurs	Traitement	Effet sur le solide	Effet sur l'échange
ZnO (30) (31)	dopage par Ga^{+++}	nombre e^- ↗	k ↗
	dopage par Li^+	nombre e^- ↘	k ↘
Cr_2O_3 (37) (38)	O_2 à 500 °C	nombre trous$^+$ ↗	k ↘
	H_2 à 500 °C	nombre trous$^+$ ↘	k ↗
MoO_3, WO_3, Cr_2O_3, UO_3, NiO, FeO, ZnO (47)	O_2 à 500 °C	nombre e^- ↘	k ↘
	H_2 à 500 °C	nombre e^- ↗	k ↗

Cependant une étude effectuée sur une série d'oxydes semi-conducteurs (TiO_2, V_2O_5, V_2O_3, Cr_2O_3, MnO, Fe_2O_3, Co_3O_4, NiO, CuO, ZnO, Ga_2O_3, GeO_2) semble montrer que le facteur déterminant l'activité catalytique est la configuration des électrons d des cations métalliques (46). Une forte activité est associée avec les structures $3d^3$ (Cr_2O_3), $3d^6$ ou $3d^7$ (Co_3O_4) et $3d^8$ (NiO).

Les données bibliographiques sur l'aptitude de

l'oxyde de nickel vis-à-vis de l'échange hydrogène-deutérium sont rares, bien qu'il soit un des oxydes semi-conducteurs les mieux connus du point de vue de sa structure électronique.

TEICHNER et Coll. (5I) (52) (53) ont entrepris une étude approfondie des propriétés électriques, adsorbantes et catalytiques d'un oxyde de nickel à grande surface spécifique. Ce solide présente une activité superficielle importante. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant d'entreprendre une étude de l'échange isotopique hydrogène-deutérium sur un tel oxyde.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - APPAREILLAGE

L'échange hydrogène-deutérium s'effectuant sans variation de pression, il est nécessaire de connaître la composition de la phase gazeuse de manière directe, afin de suivre l'avancement de la réaction. Pour cette raison le réacteur contenant le catalyseur est couplé avec un circuit chromatographique. Des échantillons de gaz de l'enceinte réactionnelle sont prélevés à des temps déterminés et analysés. Cette méthode permet de suivre aisément l'évolution de l'échange isotopique.

L'appareillage utilisé est schématisé sur la figure I. Il comprend :

I) le circuit d'obtention et de stockage des mélanges réactionnels,

2) le réacteur,

3) le circuit chromatographique.

Ces trois parties sont reliées à un groupe de pompage qui permet d'obtenir une pression résiduelle de 10^{-6} torr.

I) Obtention et stockage des mélanges réactionnels

Au début de ce travail, les gaz utilisés étaient préparés par électrolyse de solutions basiques d'eau lourde à 99 %. Les gaz ainsi obtenus étaient impurs, la principale impureté étant l'hydrogène deutérié HD.

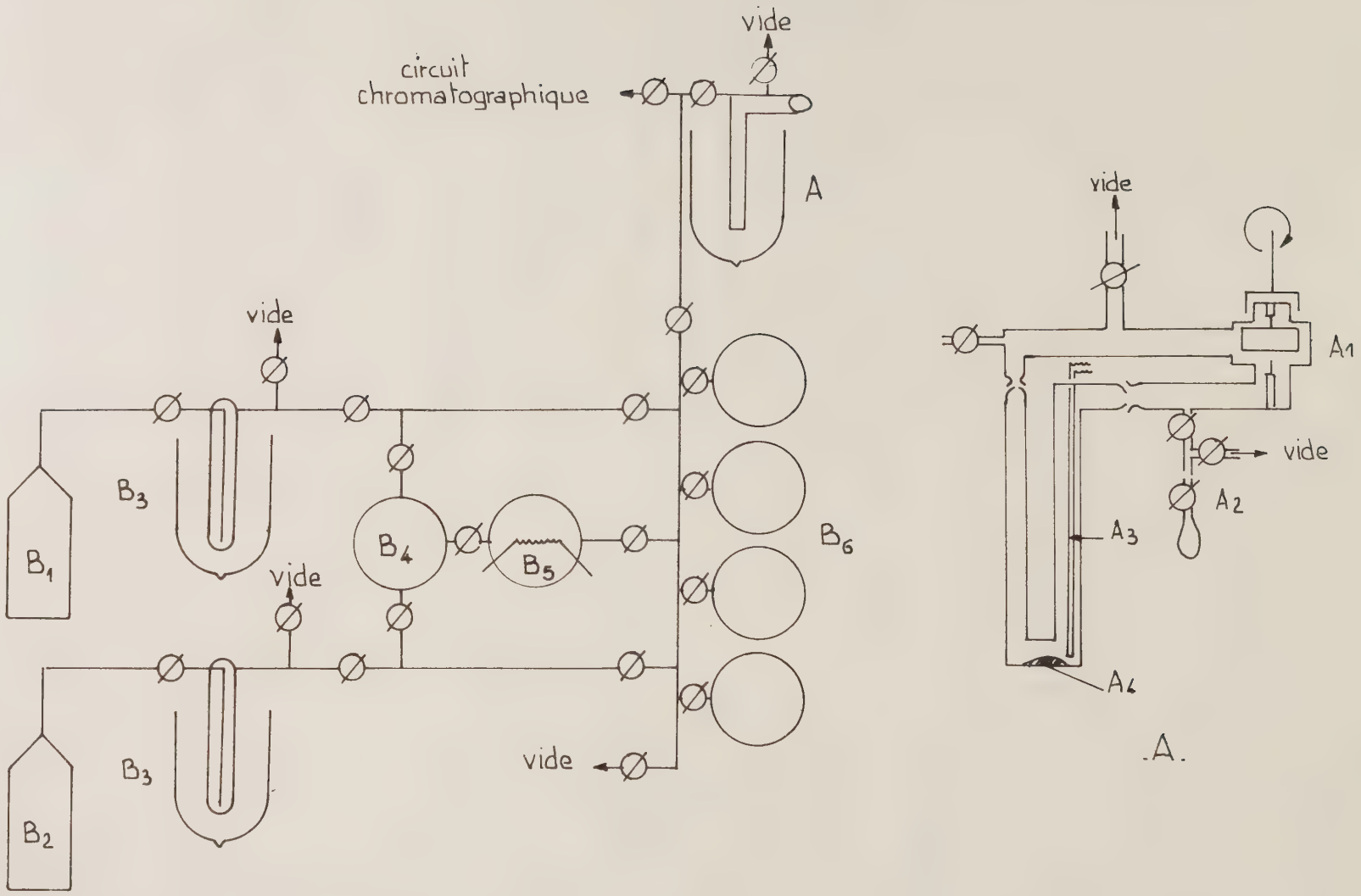

vide
circuit
chromatographique
A
vide
B3
B1
B4
B5
B6
vide
B3
B2
vide
.B.
vide
A1
vide
A2
A3
A4
.A.

Fig. 1

A ENCEINTE REACTIONNELLE

AI Pompe centrifuge en verre

A2 Ampoule détachable pour prise d'échantillon pour analyse spectrographique

A3 Thermocouple Chromel-Alumel

A4 Catalyseur répandu en une couche de faible épaisseur

B PRODUCTION ET STOCKAGE DES MELANGES GAZEUX

BI Bouteille H_2 sous pression

B2 Bouteille D_2 sous pression

B3 Pièges à charbon actif dans de l'azote liquide

B4 Ballon mélangeur

B5 Ballon d'équilibrage

B6 Ballon de stockage

Par la suite, l'hydrogène et le deutérium ont été livrés en bouteilles de IOO litres sous pression (Air Liquide). Pour éliminer les dernières traces d'oxygène et d'eau, les gaz sont envoyés dans des pièges contenant du charbon actif maintenu à la température de -I96 °C.

Un ensemble de ballons et un manomètre à mercure permettent de mélanger l'hydrogène et le deutérium en proportions voulues (figure IB). Les mélanges ainsi obtenus peuvent être stockés dans des ballons en verre Pyrex, la catalyse de l'échange par les parois de verre étant très faible à la température ambiante (54).

Des mélanges H_2 - HD - D_2 équilibrés thermodynamiquement sont nécessaires pour l'étalonnage des chromatogrammes. Ces mélanges peuvent être obtenus par passage d'un mélange équimoléculaire H_2 - D_2 sur un fil de platine chauffé au rouge blanc. Dans ces conditions la constante d'équilibre thermodynamique est peu différente de 4 (55) (56) et la composition du mélange est la suivante : 25 % H_2, 50 % HD, 25 % D_2.

II) Enceinte réactionnelle

Elle est constituée par un tube en U (diamètre 30 mm) en verre Pyrex au fond duquel repose le catalyseur (figure IA). Cette disposition du réacteur permet d'adapter autour de celui-ci soit un four pour la préparation ou la régénération des catalyseurs, soit un vase Dewar pour l'étude de la réaction aux basses températures. Afin de déterminer avec précision le poids du catalyseur, celui-ci est pesé dans une petite coupelle en verre Pyrex, puis étalé sur le fond plat du réacteur. Un système de robinets permet soit d'envoyer le mélange réactionnel dans l'enceinte, soit d'effectuer des prélèvements gazeux au cours de la réaction d'échange. Le circuit comprend en outre un système pour prélever des gaz en vue d'une analyse par spectrométrie de masse.

Afin d'éliminer les phénomènes de diffusion des

réactifs ou des produits de réaction, une pompe centrifuge du type décrit par RAVOIRE (57) est utilisée pour le renouvellement des gaz frais à la surface du solide.

III) Circuit chromatographique

a - Introduction

Afin de suivre l'évolution de l'échange H_2 - D_2 il est nécessaire de connaître la composition du mélange H_2 - HD - D_2 à chaque instant. Cette réaction s'effectuant sans variation de volume la méthode manométrique ne peut être employée.

Plusieurs techniques permettent l'analyse de mélanges d'hydrogène et de ses isotopes.

Les coefficients de conductivité thermique de H_2, HD et D_2 sont suffisamment différents pour qu'il soit possible de doser des mélanges binaires H_2 - D_2 (57) (58) (59) ou des mélanges ternaires H_2 - HD - D_2 équilibrés thermodynamiquement (57), mais il n'est pas possible de doser des mélanges ternaires où les concentrations des différents constituants sont quelconques. Cette méthode nécessite des étalonnages fréquents et oblige à prendre de grandes précautions pour maintenir la cellule de conductivité dans un régime thermique et électrique rigoureusement constant.

Le dosage ternaire peut être réalisé par spectrométrie de masse (60) (6I) avec une précision variable suivant la composition du mélange. Cette technique entraîne l'immobilisation d'un matériel coûteux et un personnel qualifié.

Une troisième méthode, mise au point récemment s'est développée rapidement. C'est la chromatographie gazeuse d'élution. Elle donne des résultats satisfaisants et la technique est simple. En raison de son emploi plus souple et d'une plus grande simplicité d'appareillage, nous l'avons préférée à la spectrométrie de masse qui n'a été utilisée que pour la vérification des résultats.

b - Principe et réalisations antérieures

Dans cette méthode, un gaz vecteur entraîne un échantillon de gaz à analyser sur une colonne d'adsorbant. Si les coefficients de partage des constituants du mélange sont suffisamment différents, ces constituants sont séparés puis détectés par une cellule de conductivité thermique. L'amplitude du déséquilibre de la cellule est proportionnelle à la quantité de chaque individualité présente dans le mélange.

Du fait de leur grande différence de masse atomique, les isotopes de l'hydrogène possèdent des propriétés physiques légèrement différentes à basse température. Ainsi l'étude de l'adsorption de H_2 et D_2 sur plusieurs solides (62) (63) montre que le deutérium s'adsorbe préférentiellement à des températures comprises entre -253 °C et -I83 °C et des pressions de IO^{-5} à 760 torr.

La première séparation complète d'un mélange ternaire H_2 - HD - D_2 a été réalisée par OHKOSHI, FUJITA et KWAN (64) en I958 sur une colonne de tamis moléculaire 5A maintenue à la température de l'azote liquide (-I96 °C). Des recherches furent ensuite entreprises simultanément dans plusieurs laboratoires : Université de Tokio (Japon) (65), Massachusetts Institute of Technology (U.S.A.) (66), John Hopkins University (U.S.A.) (6I), University of Tennessee (U.S.A.) (67), Commissariat à l'Energie Atomique (France) (68). Une revue complète des travaux effectués sur ce problème a été rédigée par AKHTAR et SMITH (69).

c - Dispositif utilisé

Notre choix s'est porté sur un appareillage voisin de celui utilisé par les chercheurs du CEA (68).

L'adsorbant employé est un tamis moléculaire 5A (Linde Air Products C°). C'est une zéolite artificielle de formule $Me_{I2/n}\ (AlO_2)_{I2}\ (SiO_2)_{I2},\ x\ H_2O$, Me étant un métal de valence n. Cet adsorbant ne catalyse pas l'échange hydrogène-deutérium, mais a un certain pouvoir catalytique vis-à-vis de la conversion

orthohydrogène-parahydrogène même à -I96 °C (70). Ainsi l'hydrogène utilisé comme gaz vecteur est équilibré à cette température (50 % ortho-H_2, 50 % para-H_2). Ce gaz est obtenu par passage de l'hydrogène dans un piège contenant de l'oxyde ferrique, catalyseur très efficace de conversion ortho-parahydrogène.

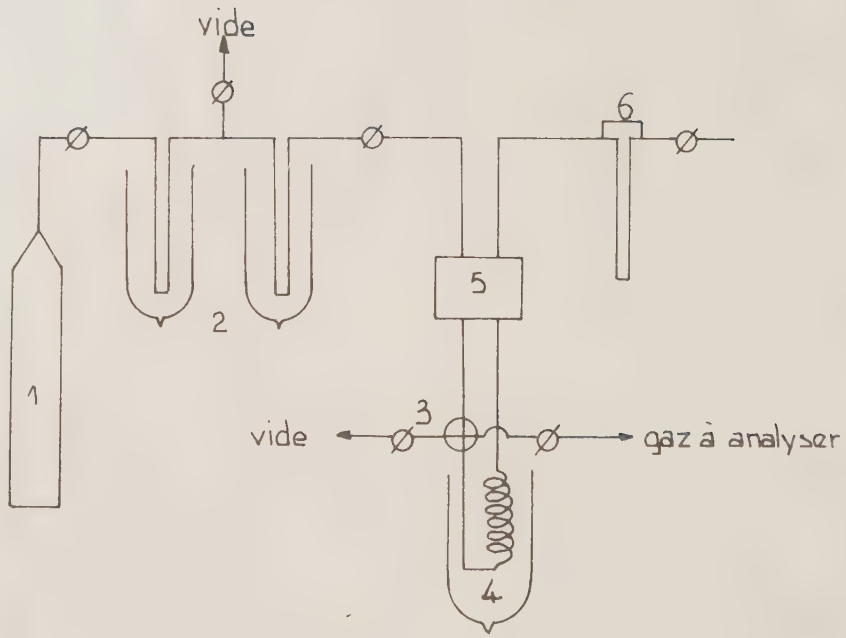
La figure 2 montre le schéma de principe d'analyse. Une bouteille d'hydrogène comprimé, munie d'un manomètre à double détente (I) alimente le circuit chromatographique. Une vanne Edwards permet de régler le débit gazeux (I cm^3/seconde) mesuré à la sortie par un débitmètre à liquide (6). Le gaz vecteur est purifié par passage sur une colonne de charbon actif plongée dans un vase Dewar rempli d'azote liquide puis converti en un mélange 50 % ortho-H_2 - 50 % para-H_2 par passage sur une colonne d'oxyde ferrique également plongée dans l'azote liquide (2).

Le système d'introduction d'échantillon dans le circuit chromatographique est constitué par deux platines de robinets plats à quatre voies, type "Vestale" (3). L'une fixe laisse passer le gaz vecteur et le flux gazeux provenant du réacteur. L'autre platine, mobile, a ses entrées et sorties opposées reliées pour former deux compartiments de 4 cm^3 chacun. Une rotation d'un quart de tour de la platine mobile permet d'injecter dans le circuit chromatographique le contenu d'un compartiment, tandis que l'autre est d'abord vidé puis rempli de gaz provenant du réacteur.

La colonne de chromatographie (4) (90 cm de long) contient environ 8 cm^3 de tamis moléculaire de granulométrie 0,3I5 - 0,500 mm. Elle est plongée dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide.

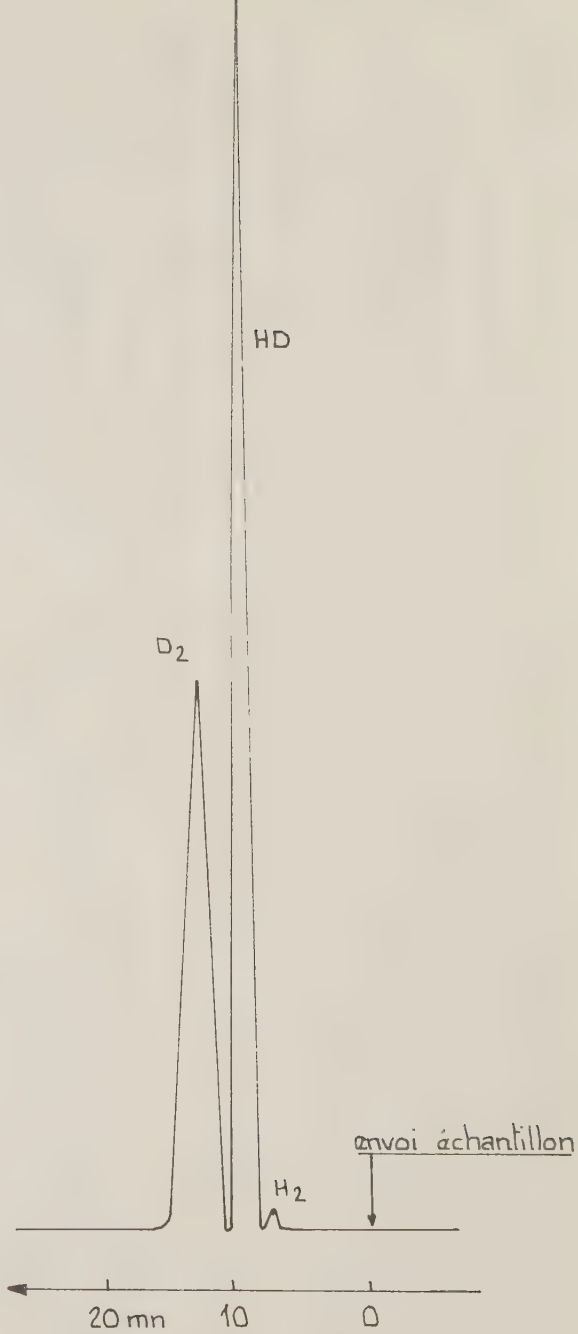
Le détecteur (5) placé dans une enceinte isotherme est une cellule de mesure des coefficients de conductivité thermique à 4 filaments de tungstène (GOW-MAC Pretzel n° 9285). La géométrie de ce modèle permet un temps de réponse relativement court (environ une seconde). La cellule est alimentée sous 20 volts continus, par un ensemble GOW-MAC Pancake Supply 9999 C II et consomme 350 mA.

Le choix des conditions d'alimentation des fi-



1. Gaz vecteur
2. Pieges
3. Système d'introduction
4. Colonne de Chromatographie
5. Détecteur
6. Débitmètre

_ Fig. 2 _



_ Fig. 3 _

laments est important car la sensibilité de la cellule en fonction du courant d'alimentation varie rapidement et passe par un maximum (68).

d - Résultats

Le chromatogramme d'un mélange ternaire H_2 - HD - D_2 se compose de trois pics (figure 3), le deuxième et le troisième étant respectivement ceux de l'hydrogène deutérié et du deutérium. L'existence du premier pic, dit "pic hydrogène" (68) résulte de la différence de teneur orthohydrogène-parahydrogène du gaz vecteur (50 % para-H_2 - 50 % ortho-H_2) et de l'hydrogène contenu dans l'échantillon à analyser (75 % ortho-H_2 - 25 % para-H_2).

Les étalonnages ont été effectués au moyen de mélanges équimoléculaires H_2 - D_2 et de mélanges H_2 - HD - D_2 équilibrés thermodynamiquement par mise en contact avec un fil chauffé au rouge blanc (le gaz obtenu a alors la composition : 25 % H_2, 50 % HD, 25 % D_2). Il est possible de relier la réponse de la cellule au volume partiel d'une individualité du mélange. Il a été vérifié qu'il n'est pas nécessaire de mesurer la surface des pics du chromatogramme, leurs hauteurs étant proportionnelles aux volumes partiels de chaque constituant (figure 4).

Les volumes partiels de HD et D_2 contenus dans un échantillon peuvent être déterminés par l'analyse du chromatogramme. Connaissant le volume total, le volume partiel de H_2 se calcule par différence. La précision des mesures est de $\pm$ 2 %.

e - Conclusions

L'analyse d'un mélange H_2 - HD - D_2 effectuée au moyen de la chromatographie d'élution en phase gazeuse permet d'obtenir des résultats rapides avec un matériel peu coûteux et d'un emploi plus simple qu'un spectromètre de masse. La précision des résultats ($\pm$ 2 %) est suffisante pour une étude cinétique de l'échange hydrogène-deutérium. Cependant, afin de conserver cette précision, il est nécessaire d'utiliser un volume d'échantillon gazeux supérieur à 0,2 cm^3 TPN. Cette valeur limite correspond à

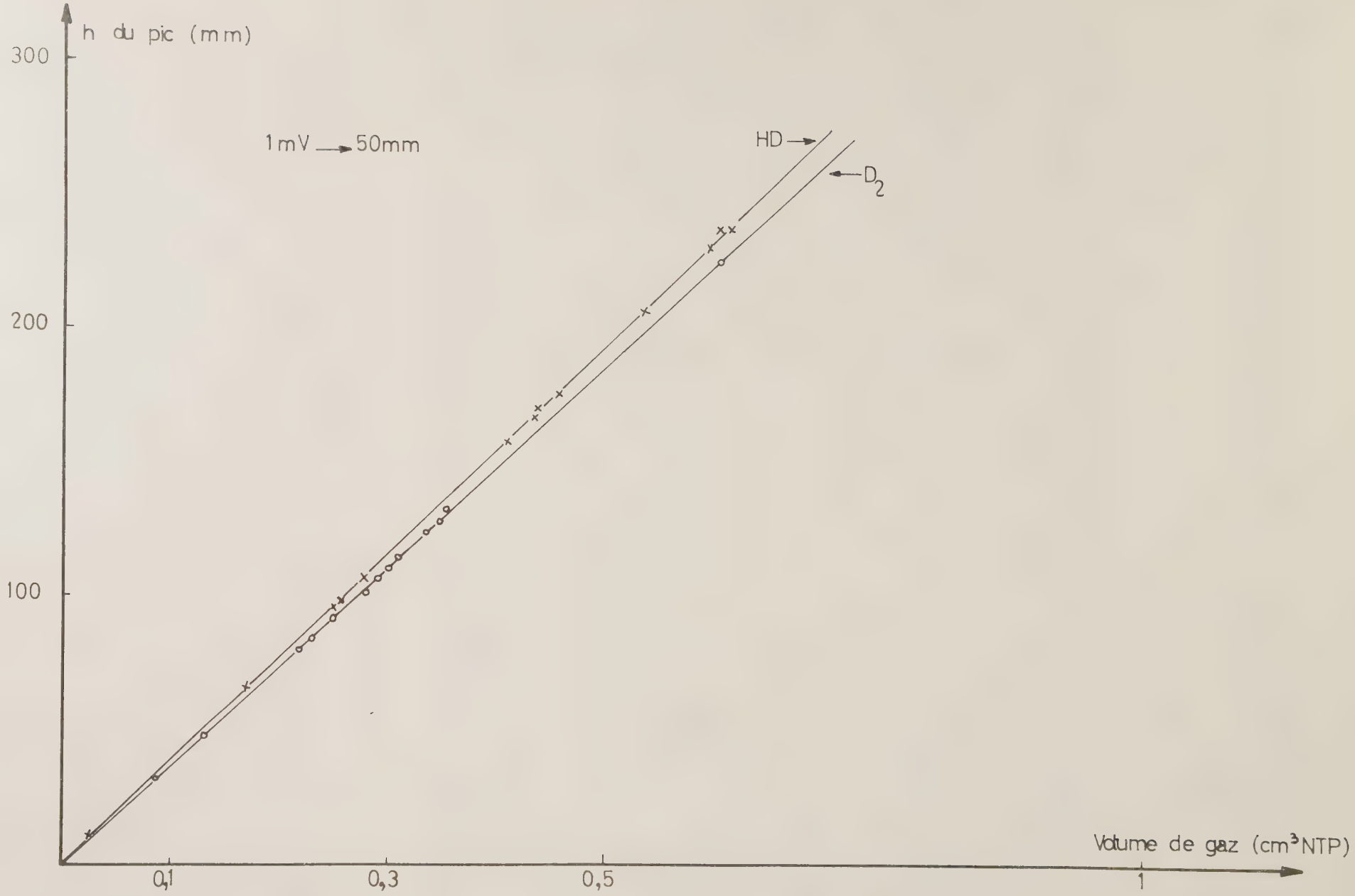

h du pic (mm)
300
200
100
1mV → 50mm
HD →
← D_2
Volume de gaz (cm^3NTP)
0,1
0,3
0,5
1

Fig. 4

une pression dans l'enceinte réactionnelle de 38 torr. Il ne sera donc pas possible d'étudier la réaction d'échange hydrogène-deutérium avec une bonne précision pour des pressions inférieures à 40 torr environ.

La technique de la chromatographie sur colonne capillaire développée très récemment (7I) (72) (73) nécessite des volumes d'échantillons de l'ordre du mm^3 et devrait permettre d'étudier l'échange hydrogène-deutérium à des pressions inférieures à 40 torr.

B - MATIERES PREMIERES

I) Réactifs gazeux

Les gaz utilisés ont été fournis par la société AIR LIQUIDE. L'hydrogène est du type U. Le deutérium a un rapport $\frac{D_2}{D_2 + H_2}$ supérieur à 0,994. Ces deux réactifs contiennent moins de IO ppm d'oxygène et d'eau.

II) Catalyseurs

Trois catalyseurs à base d'oxyde de nickel ont été étudiés : un échantillon d'oxyde de nickel pur, un échantillon dopé par le lithium, un autre par le gallium.

a - Oxyde de nickel pur

L'oxyde est préparé par déshydratation de l'hydroxyde de nickel. Ce dernier est élaboré à partir du complexe ammoniacal soluble obtenu par addition d'ammoniaque en excès à une solution de nitrate de nickel très pur (74) (75). Par entraînement du gaz ammoniac à la vapeur d'eau, l'hydroxyde de nickel pur précipite. L'échantillon est séché à 60 °C et conservé dans un dessicateur.

La décomposition à 250 °C pendant 24 heures sous vide poussé (IO^{-6} torr) du solide précédent, conduit à un oxyde de grande surface spécifique (I56 m^2/g). La décomposition n'est pas totale puisque le solide obtenu contient encore 0,II mole d'eau par mole de NiO. Deux faits semblent montrer que cette eau résiduelle

est localisée à l'intérieur du solide. D'une part la décomposition de l'hydroxyde est une réaction topochimique (52) ; d'autre part lorsque l'hydroxyde est décomposé en présence de vapeur d'eau, ce qui entraîne l'existence d'OH superficiels, l'oxyde obtenu ne possède plus les propriétés adsorbantes de l'oxyde préparé sous vide (52). Cependant il est logique d'admettre qu'il existe un gradient de concentration en hydroxyles de la surface au centre du cristal. Ainsi, il n'est pas impossible que la surface contienne quelques ions hydroxyles.

L'oxyde de nickel préparé sous vide à température modérée (250 °C) présente des propriétés électriques et catalytiques différentes des oxydes obtenus par décomposition à l'air et à température élevée d'un sel ou d'hydroxyde de nickel. En effet ces oxydes ont une faible surface spécifique par suite du frittage. De plus, ces échantillons contiennent une quantité notable d'oxygène en excès et sont semi-conducteurs du type p, alors que le NiO préparé à 250 °C sous vide est un isolant électrique et il est sensiblement stoechiométrique.

b - Echantillons dopés par le lithium

Une solution aqueuse (5 cm^3) contenant 0,240 gramme de lithine pure est ajoutée à 9 grammes d'hydroxyde de nickel. La pâte ainsi obtenue est malaxée dans un mortier puis séchée à 60 °C. L'oxyde dopé est obtenu par décomposition pendant 24 heures sous vide poussé (10^{-6} torr) du mélange précédent.

Des études de chimisorption d'oxygène et d'oxyde de carbone ont montré que l'influence du dopage est la plus grande, lorsque la température de décomposition est choisie égale à 250 °C (76) (77).

Le tableau II donne les surfaces spécifiques de différents échantillons, mesurées par adsorption d'azote à -196 °C (méthode BET).

Il apparaît que le dopage entraîne une légère augmentation de la surface spécifique de l'oxyde.

TABLEAU II

Echantillon de départ	Surface spécifique de l'oxyde
$Ni(OH)_2$ décomposé à 200 °C sous 10^{-6} torr	I40 m^2/g
$Ni(OH)_2$ décomposé à 250 °C sous 10^{-6} torr	I56 m^2/g
$Ni(OH)_2$ + 2 % LiOH décomposé à 250 °C sous 10^{-6} torr	I68 m^2/g
$Ni(OH)_2$ + I0 % LiOH décomposé à 250 °C sous 10^{-6} torr	I78 m^2/g

Les teneurs en lithine des échantillons dopés sont exprimées en atomes de lithium pour cent atomes de nickel. Bien que des mesures électriques montrent l'efficacité du dopage (76), les atomes de Li ne s'incorporent pas tous dans le réseau de l'oxyde de nickel. Des méthodes d'analyses chimique (76) ont montré qu'il existe deux phases distinctes : la première est constituée par l'oxyde de nickel réellement dopé, la deuxième par de l'oxyde de lithium ou de la lithine non décomposée. Le tableau III donne les teneurs minimales en lithium effectivement incorporé dans le réseau de l'oxyde de nickel.

TABLEAU III

Echantillon de départ décomposé à 250 °C sous 10^{-6} torr	Teneur minimale en Li incorporé dans l'oxyde engendré
$Ni(OH)_2$ + 2 % LiOH	0,93 atomes %
$Ni(OH)_2$ + I0 % LiOH	I,95 atomes %

Il ne semble pas possible d'incorporer plus de 2 atomes de lithium pour cent de nickel, quelle que soit la teneur

en lithine ajoutée à l'hydroxyde de nickel (76).

c - Echantillons dopés par le gallium

Du gallium métallique (99,99 %) est attaqué par l'acide chlorhydrique pur. La solution est neutralisée par l'ammoniaque R.P. Le précipité obtenu est lavé puis séché à 60 °C. La composition de ce solide est alors Ga_2O_3, I,75 H_2O. Des poids connus des deux hydroxydes ($Ni(OH)_2$ et Ga_2O_3, I,75 H_2O) sont dissous dans l'ammoniaque. Le mélange est précipité par entraînement de l'ammoniac à la vapeur d'eau, lavé et séché à 60 °C.

L'échantillon d'oxyde de nickel dopé par le gallium est obtenu par décomposition sous vide poussé (IO^{-6} torr) à 250 °C pendant 24 heures du mélange précédent.

Des études d'adsorption et de conductivité électrique (76) (78) démontrent l'incorporation d'ions gallium dans le réseau de l'oxyde de nickel. Toutefois, peu de gallium s'incorpore. La plus grande partie de ces ions reste sous forme d'oxyde de gallium ou d'hydroxyde non décomposé.

L'introduction de gallium semble avoir peu d'influence sur la surface du solide (I5I m^2/g pour l'échantillon dopé contre I56 m^2/g pour l'oxyde de nickel pur).

CHAPITRE II

ETUDE DE LA CHIMISORPTION DE L'HYDROGENE

A - INTRODUCTION

La première étape d'une réaction de catalyse hétérogène étant l'apparition d'une liaison entre les réactifs gazeux et la surface du solide, la chimisorption prend une place considérable dans le mécanisme de l'action catalytique. Ainsi seuls les métaux qui chimisorbent l'hydrogène sont actifs dans l'échange hydrogène-deutérium (79).

L'adsorption de l'hydrogène sur les oxydes métalliques est complexe. La surface d'un oxyde peut être considérée, en première approximation, comme constituée de deux types de sites : les ions métalliques et les ions oxygène. Sur chacun de ces sites plusieurs modes différents d'adsorption sont possibles (80). Sur les anions, l'hydrogène s'adsorbe souvent de manière irréversible et des molécules d'eau apparaissent au cours de la désorption. Sur les cations, l'adsorption est généralement réversible et se fait probablement par création d'une liaison de covalence avec les électrons du cation (79). Lorsque les deux types coexistent, l'adsorption réversible est la plus importante aux très basses températures, tandis qu'une élévation de température favorise l'adsorption irréversible.

Ces deux formes peuvent être schématisées par les équations suivantes :

adsorption réversible :

$$M^{++} + \frac{1}{2} H_2 \longrightarrow (MH)^{++}$$

adsorption irréversible :

$$O^{--} + \frac{1}{2} H_2 \longrightarrow OH^- + e^-$$
$$M^{++} + e^- \longrightarrow M^+$$

Ce comportement des oxydes métalliques a été effectivement observé pour les systèmes H_2 - CoO (35) H_2 - ZnO (32) et H_2 - Cr_2O_3 (38).

Les références bibliographiques concernant la chimisorption de l'hydrogène par l'oxyde de nickel sont peu nombreuses. La théorie électronique (80) prévoit que les quantités d'hydrogène chimisorbé avec transfert d'électrons seront faibles en dessous de la température de réduction (I20 °C environ). Par suite de la création d'une couche électropositive, une barrière de potentiel s'oppose de plus en plus aux échanges électroniques et par conséquence à la fixation d'hydrogène par la surface.

Une adsorption activée dont la loi cinétique est du type ELOVICH est observée sur NiO à la température ambiante (8I) (82) (83). Un transfert d'électrons de l'hydrogène au solide a été mis en évidence par des mesures de conductivité électrique (84) (85) et de pouvoir thermoélectrique (86). Cependant aucune référence n'existe sur la chimisorption de l'hydrogène par l'oxyde de nickel à des températures inférieures à 0 °C. La réaction d'échange hydrogène-deutérium s'effectuant avec une vitesse suffisante déjà aux basses températures, il nous a semblé intéressant d'entreprendre une étude de la chimisorption de l'hydrogène par l'oxyde de nickel à 25 °C, -78 °C et -I96 °C.

B - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

La chimisorption de l'hydrogène a été étudiée dans un appareil volumétrique du type utilisé pour les mesures des surfaces spécifiques (méthode BET). Une ampoule contenant environ

500 mg d'oxyde de nickel est placée dans un bain thermostatique constitué soit par un mélange carboglace-acétone (-78 °C), soit par de l'azote liquide (-196 °C). Au moyen d'une burette à gaz, un volume d'hydrogène est introduit sur l'adsorbant évacué au préalable. La pression initiale du gaz au contact de l'échantillon peut être fixée entre 1 et 500 torr. Par mesure des pressions avant et après la détente dans la cellule d'adsorption, il est possible de déterminer le volume adsorbé. La précision des mesures peut être évaluée à 5. 10^{-3} cm^3 TPN soit environ 10^{-4} cm^3/m^2 pour un échantillon de 500 mg d'oxyde de nickel.

Le solide étudié a été préparé à 250 °C et possède une surface spécifique de 156 m^2/g.

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) Adsorption de l'hydrogène à 25 °C

Les données bibliographiques concernent uniquement la chimisorption de l'hydrogène à des pressions faibles (inférieures à 10^{-1} torr). L'échange isotopique étant envisagé à des pressions supérieures (40 - 200 torr), une étude de l'adsorption d'hydrogène à ces pressions a été réalisée. Une isotherme d'adsorption - désorption à 25 °C est tracée sur la figure 5.

Les quantités d'hydrogène adsorbé sont faibles. En admettant une adsorption dissociante ayant lieu sur un seul type de site (anionique ou cationique) de l'oxyde de nickel, le taux de recouvrement de la surface pour une pression de 400 torr est égal à 3,2 % d'une couche monoatomique.

Une partie seulement de l'hydrogène est liée au solide de manière irréversible (figure 5).

L'appareil utilisé ne permet pas une étude cinétique de l'adsorption. Il est cependant possible de constater que l'équilibre pour chaque pression n'est atteint qu'après une demi-heure environ, ce qui implique l'existence d'une liaison

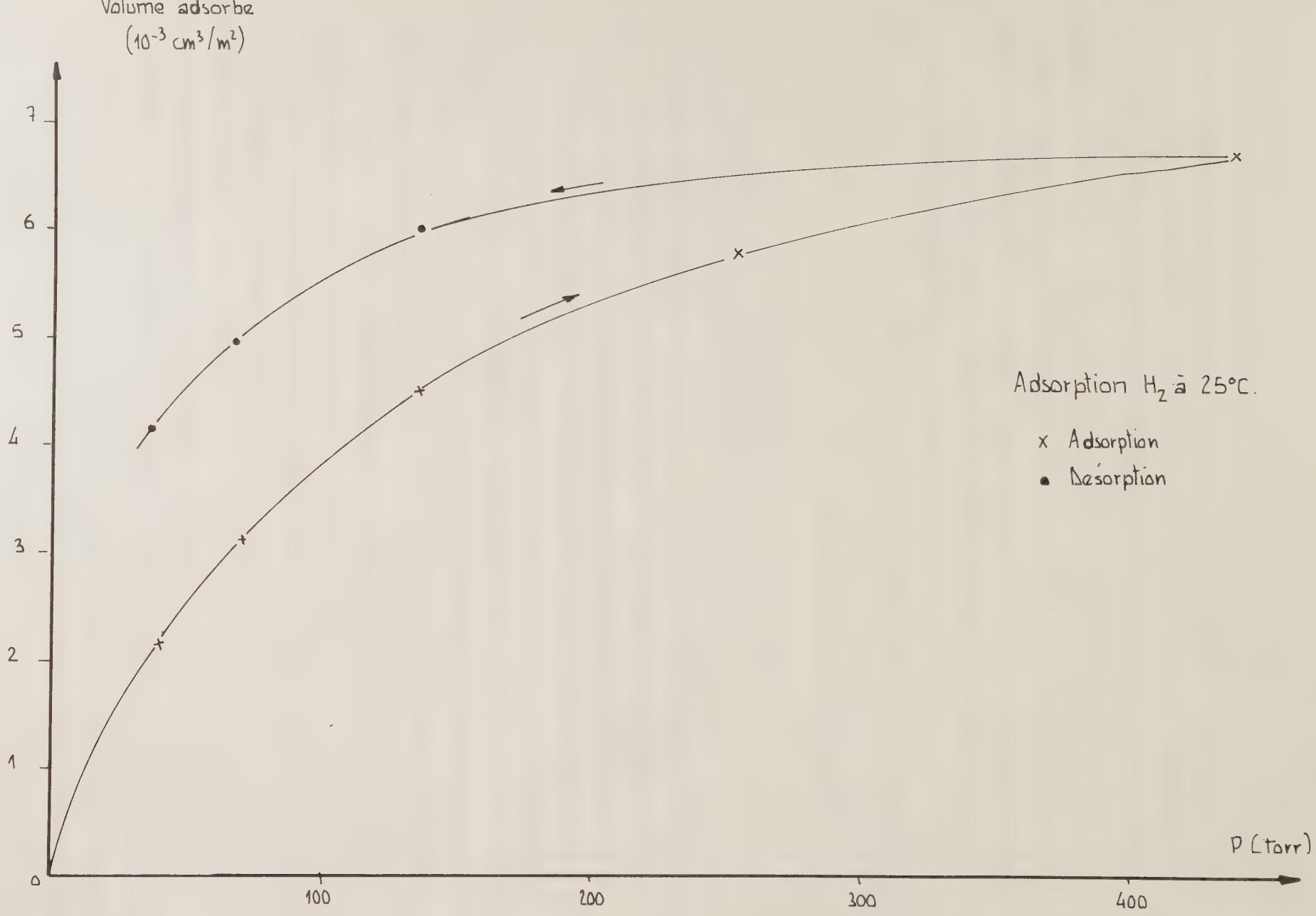

Volume adsorbé
(10⁻³ cm³/m²)
7
6
5
4
3
2
1
0
100
200
300
400
P (torr)
Adsorption H₂ à 25°C.
x Adsorption
• Désorption

Fig 5

adsorbant-adsorbat de faible énergie.

II) Adsorption de l'hydrogène à -78 °C

Les courbes d'adsorption-désorption de l'hydrogène à -78 °C (figure 6) sont nettement différentes de celles obtenues à la température ambiante.

Les quantités adsorbées sont alors très faibles ($2.\ 10^{-3}$ cm^3/m^2 pour une pression d'hydrogène de 100 torr). L'adsorption est pratiquement réversible. La courbe de désorption est seulement légèrement au-dessus de celle de l'adsorption, mais la différence des volumes pour une pression donnée est du même ordre de grandeur que l'incertitude des mesures (10^{-4} cm^3/m^2). L'existence d'une adsorption irréversible n'est pas impossible, cependant les résultats expérimentaux ne permettent pas de conclure à sa présence.

L'isotherme peut nous apporter des renseignements sur le mécanisme de l'adsorption. Si l'adsorption est moléculaire le volume adsorbé doit pouvoir se mettre sous la forme :

$$v = v_m \frac{aP}{1 + aP}$$

Si l'adsorption est dissociante, le volume suivra une loi du type :

$$v = v_m \frac{aP^{1/2}}{1 + aP^{1/2}}$$

ou $$\frac{P^{1/2}}{v} = \frac{1 + aP^{1/2}}{av_m}$$

En portant $P^{1/2}/v$ en fonction de $P^{1/2}$ (figure 7), la courbe obtenue est une droite, ce qui semble montrer que l'adsorption d'hydrogène se fait avec dissociation de la molécule d'hydrogène.

Ce résultat est confirmé par le fait que l'échange hydrogène-deutérium s'effectue déjà à cette température avec une vitesse importante (voir Chapitre suivant). En effet, cet échange

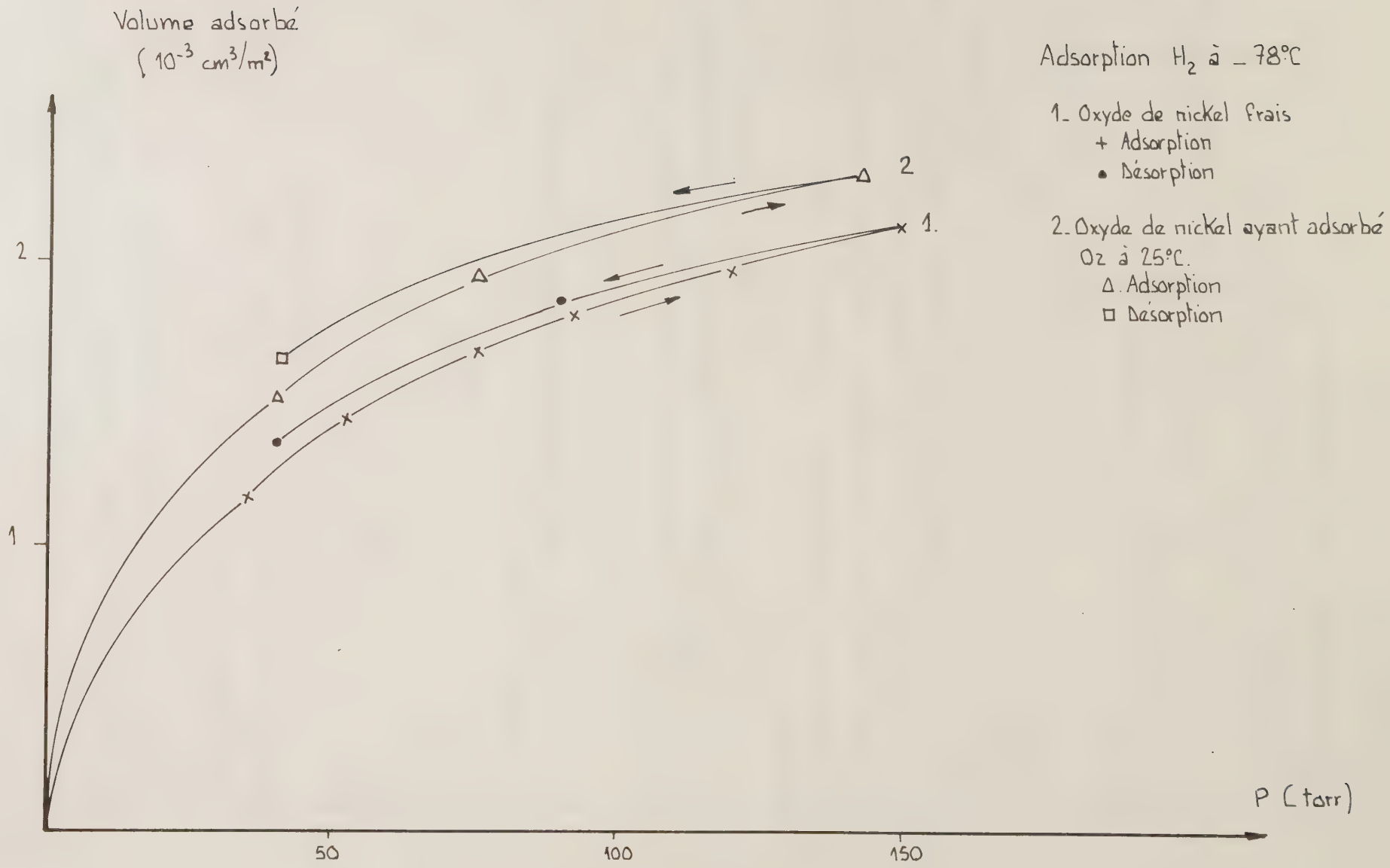
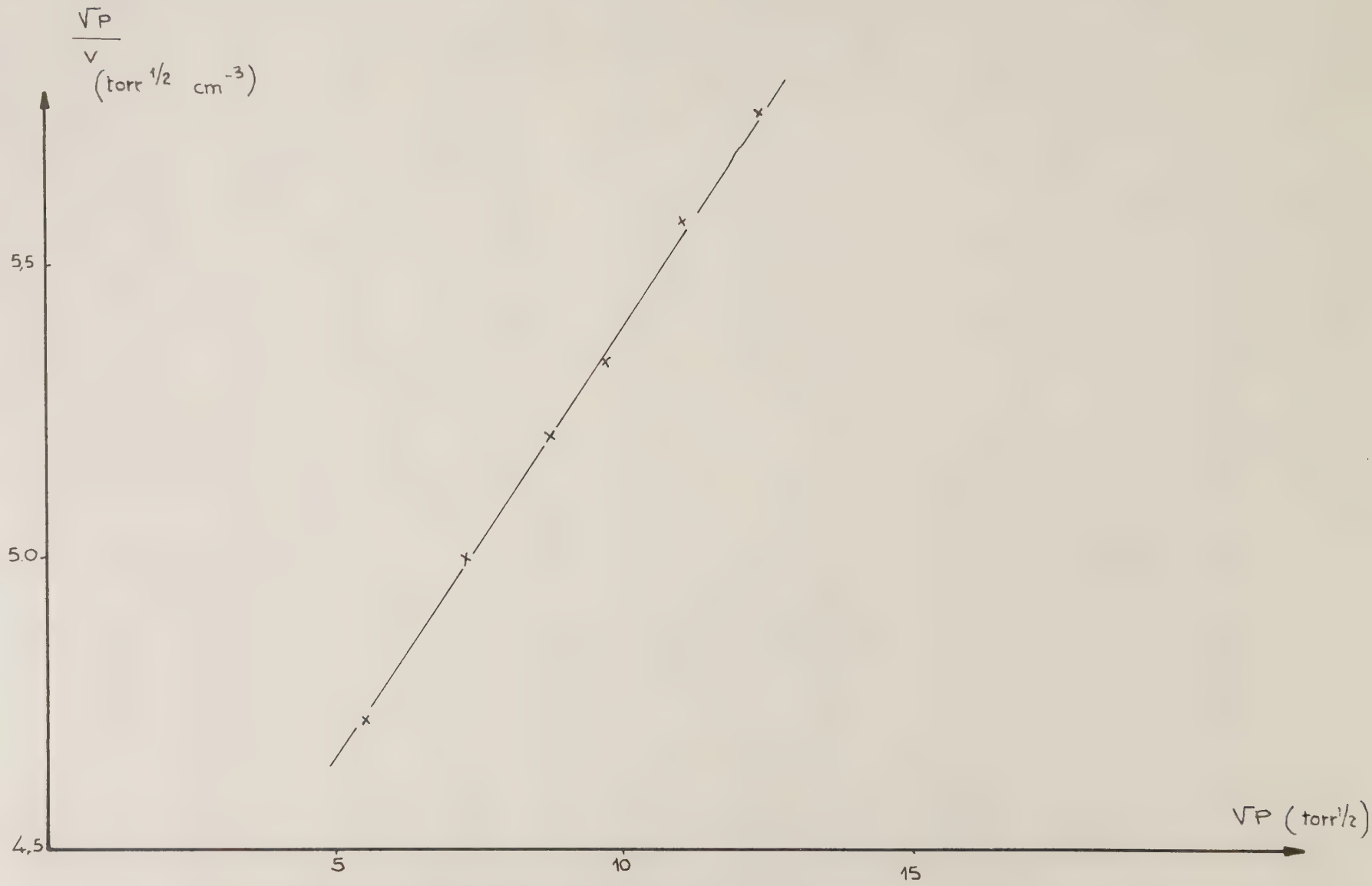

Volume adsorbé
(10^{-3} cm^3/m^2)
Adsorption H_2 à _ 78°C
1_ Oxyde de nickel frais
+ Adsorption
• Désorption
2_ Oxyde de nickel ayant adsorbé
O_2 à 25°C.
Δ. Adsorption
□ Désorption
2
1
2
1.
P (torr)
50
100
150

Fig 6



_ Fig 7 _

nécessite la dissociation des molécules d'hydrogène et de son isotope.

III) Adsorption de l'hydrogène à -I96 °C

La figure 8 montre qu'à la température de l'azote liquide les volumes adsorbés sont importants. De plus l'adsorption est rapide et réversible. Il s'agit probablement d'une adsorption physique, en effet, les volumes adsorbés par unité de surface, sont du même ordre de grandeur que les volumes adsorbés physiquement par des solides tels que le carbone actif, les gels de silice et les tamis moléculaires (62).

Il est cependant possible qu'une chimisorption réversible du type observé à -78 °C existe également à -I96 °C. Une telle adsorption ne peut être distinguée de l'adsorption physique par une méthode volumétrique. Le fait que l'échange hydrogène-deutérium s'effectue à -I96 °C, bien qu'à une vitesse très faible, montre que l'adsorption de l'hydrogène sous forme dissociée se produit aussi à cette température. La majeure partie de l'hydrogène adsorbé est liée à la surface par des forces de VAN DER WAALS.

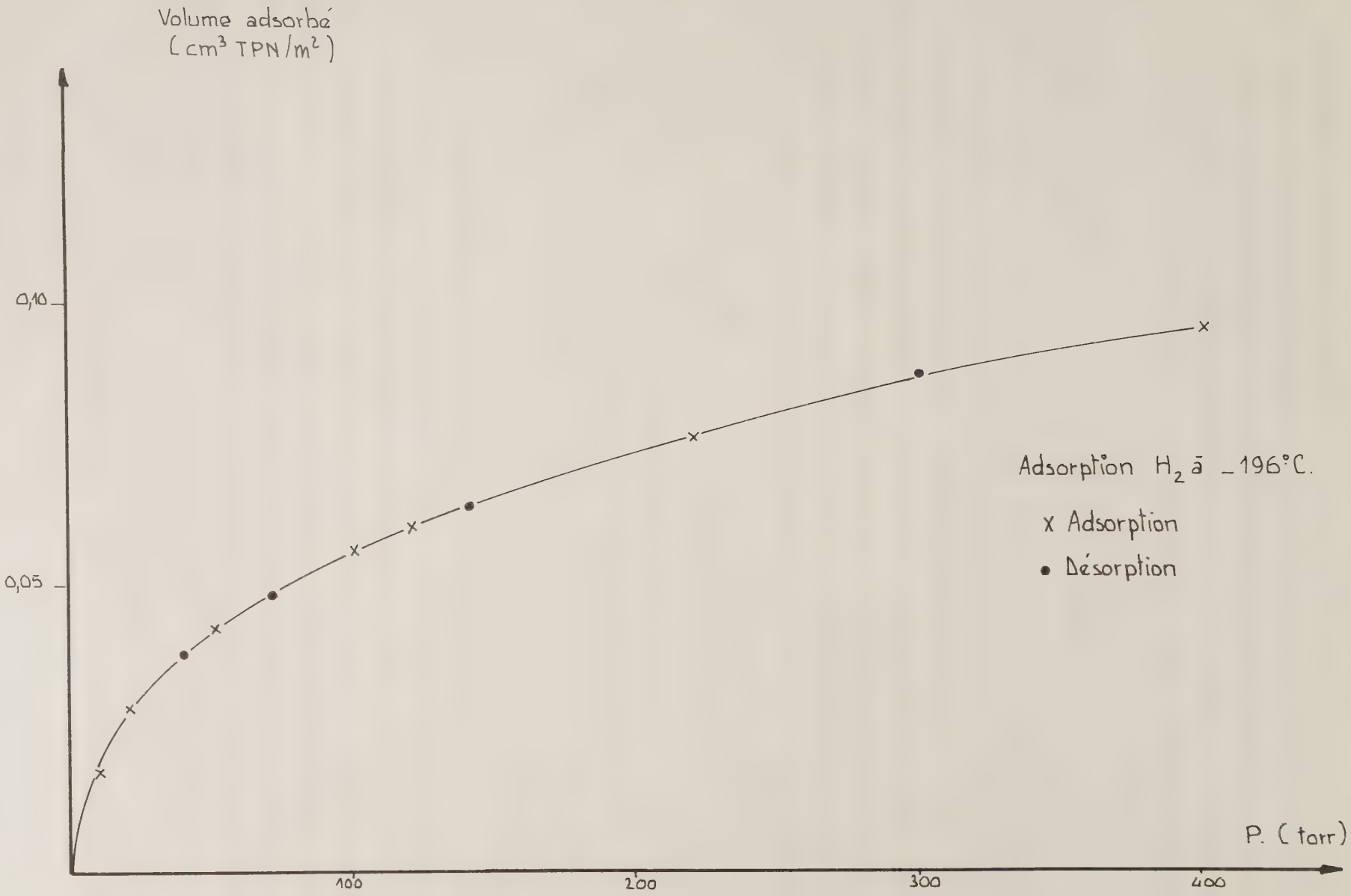
D - INTERPRETATION DES RESULTATS

Dans un domaine de température de -I96 °C à 25 °C et de pressions de I à 200 torr, l'oxyde de nickel peut adsorber l'hydrogène d'au moins trois manières distinctes :

I) par adsorption physique
2) par chimisorption réversible
3) par chimisorption irréversible

Le premier type prédomine à basse température (-I96 °C) tandis qu'une température plus élevée ($\geqslant$ -78 °C) est nécessaire pour le troisième type.

Les modèles énergétiques proposés pour l'oxyde de nickel par plusieurs auteurs (87) (88) (89) permettent de prévoir les types de liaison pouvant s'établir entre l'hydrogène et le solide.


Volume adsorbé
(cm³ TPN/m²)
0,10
0,05
Adsorption H₂ à −196°C.
x Adsorption
• Désorption
P. (torr)
100
200
300
400

– Fig. 8 –

L'hydrogène, gaz donneur d'électrons peut se chimisorber sur l'oxyde de nickel en formant plusieurs types de liaisons avec les différents ions du réseau : liaison ionique avec les niveaux accepteurs du solide, liaison covalente avec les électrons d des cations et des atomes de nickel métallique et liaison covalente avec les électrons de la bande de l'oxygène.

I) Liaison ionique

L'hydrogène peut donner des électrons aux niveaux accepteurs de l'oxyde. Ce transfert modifie la concentration des porteurs de charges (Ni^{3+}) situés sur des niveaux isolés intermédiaires entre la bande de valence et la bande de conduction de NiO. Ce type de liaison a été retenu par DELL (82) et COTTON et FENSHAM (85) pour expliquer l'adsorption irréversible d'hydrogène observée sur l'oxyde de nickel à des températures supérieures à 0 °C. Ces auteurs ont utilisé des oxydes non stoechiométriques contenant un fort excès d'oxygène et par conséquent un nombre important de défauts accepteurs.

2) Liaison de covalence

L'hydrogène et les constituants du réseau de l'oxyde de nickel peuvent mettre en commun des électrons. Cette liaison n'implique pas un transfert électronique entre la phase gazeuse et le solide ; son énergie est plus faible que celle de la liaison ionique.

Ces différents types de liaison permettent d'interpréter les résultats expérimentaux.

La chimisorption réversible de l'hydrogène à -78 °C et à 25 °C fait intervenir des forces de faible énergie. La liaison hydrogène-oxyde de nickel est probablement de nature covalente. Cette hypothèse est soutenue par TRAPNELL (79) qui pense que l'hydrogène intervenant dans l'échange hydrogène-deutérium aux basses températures (inférieures à 0 °C) est lié à l'oxyde de manière covalente. En effet, l'hydrogène adsorbé sous forme ionique ne peut participer à l'échange car il est lié trop fortement à la surface et par conséquent, non désorbable.

Il importe de connaître la nature des sites capables de chimisorber réversiblement l'hydrogène. Les taux de recouvrement observés montrent que ces sites sont peu nombreux. Ceux-ci pourraient être des impuretés et non pas les constituants du réseau de l'oxyde de nickel.

Des mesures de la susceptibilité magnétique (91) ont montré que l'oxyde de nickel préparé sous vide à 250 °C contient au maximum 3,3 10^{-4} atome gramme de nickel métallique par mole de NiO. Or le nickel est capable de dissocier facilement la molécule d'hydrogène et de catalyser l'échange hydrogène-deutérium (17) (21). En admettant que tous les atomes de nickel sont présents à la surface de l'oxyde et capables de chimisorber un atome d'hydrogène, le volume d'hydrogène lié de cette manière est inférieur à 3.10^{-4} cm^3/m^2. Cette valeur est bien plus faible que les valeurs observées expérimentalement (2.10^{-3} cm^3/m^2 à -78 °C et 7.10^{-3} cm^3/m^2 à 25 °C). De plus ces atomes métalliques ne sont pas isolés mais sous forme de cristallites, car des atomes isolés ne peuvent créer le phénomène de ferromagnétisme (91). Tous les atomes de nickel ne sont pas doués de la même activité superficielle, en effet, l'adsorption d'oxygène ne permet pas d'oxyder tout le nickel métallique existant dans l'échantillon (76). La présence de nickel métallique ne peut donc expliquer entièrement les phénomènes de l'adsorption d'hydrogène sur l'oxyde de nickel.

Il semble peu vraisemblable que l'hydrogène soit lié réversiblement avec la bande de l'oxygène. Il est alors logique d'admettre que les cations superficiels de l'oxyde de nickel sont responsables de la majeure partie de l'adsorption réversible d'hydrogène.

Pour expliquer la chimisorption irréversible de l'hydrogène par l'oxyde de nickel, DELL (82) et COTTON et FENSHAM (85) admettent un transfert d'électrons de l'hydrogène aux défauts accepteurs du solide (Ni^{+++}). Ces défauts sont provoqués par la présence d'oxygène excédentaires. Un échantillon, ayant adsorbé préalablement de l'oxygène, chimisorbe irréversiblement un plus grand volume d'hydrogène (85). L'échantillon devenu noir après

l'adsorption d'oxygène reprend sa couleur initiale (jaune-vert) en présence d'hydrogène. Si de l'hydrogène contenant de faibles quantités d'oxygène est admis à la température ambiante sur de l'oxyde de nickel fraîchement préparé, la couleur de l'échantillon passe rapidement du jaune-vert au noir. L'oxyde de nickel est en effet très avide d'oxygène et l'adsorbe instantanément (52). Mais les parties noires deviennent ensuite lentement plus claires et l'échantillon reprend sa couleur initiale après quinze minutes. Ces résultats montrent qu'à la température ambiante une interaction entre l'hydrogène et les oxygène excédentaires ou les défauts accepteurs est certaine. Ces observations sont en accord avec celles de GRAY et DARBY (84) qui ont noté une activité catalytique de l'oxyde de nickel vis-à-vis de la réaction

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O$$

dès la température de -2I °C.

De faibles quantités d'eau ont été détectées dans les gaz de désorption par chauffage à 200 °C sous vide poussé d'un échantillon ayant adsorbé de l'oxygène puis de l'hydrogène. Cependant la technique utilisée, la spectrographie de masse, ne permet pas toujours de mesurer avec précision de faibles quantités d'eau.

A la température de -78 °C, un échantillon ayant adsorbé de l'oxygène et mis en présence d'hydrogène ne reprend pas sa couleur initiale. Les interactions hydrogène-oxygène excédentaire sont plus faibles qu'à la température ambiante. Cependant la courbe 2 de la figure 6 montre qu'un échantillon d'oxyde de nickel ayant adsorbé de l'oxygène chimisorbe un volume supérieur d'hydrogène. Il semble donc que l'hydrogène réagisse avec l'oxygène excédentaire à -78 °C.

E - CONCLUSIONS

Entre -I96 °C et 25 °C, au moins trois types d'adsorption d'hydrogène sur l'oxyde de nickel coexistent. Les pro-

portions relatives de chaque forme dépendent de la température.

A la température de l'azote liquide, l'adsorption physique est prépondérante. Son rôle dans le mécanisme de l'échange hydrogène-deutérium est uniquement de concentrer les molécules d'hydrogène et de son isotope à la surface. Le fait que l'échange H_2 - D_2 s'effectue à -I96 °C avec une vitesse faible montre qu'il existe néanmoins une chimisorption de l'hydrogène à cette température. Cette forme ne peut être distinguée expérimentalement de l'adsorption physique.

A -78 °C, l'hydrogène se chimisorbe sous une forme essentiellement réversible et en même temps dissociante. La liaison gaz-solide est de faible énergie puisque la désorption a lieu à la même température que l'adsorption. La nature de cette liaison est probablement covalente. En effet, un transfert d'électrons entre le solide et la phase gazeuse impliquerait une énergie de liaison relativement forte. Il semble que les centres d'adsorption, qui sont peu nombreux, soient constitués en majeure partie par certains cations superficiels de l'oxyde de nickel. Il est possible qu'une fraction de l'hydrogène chimisorbé soit liée aux atomes de nickel métallique présents en très faible quantité dans un échantillon d'oxyde de nickel préparé à 250 °C.

Les atomes d'hydrogène, liés réversiblement à l'oxyde de nickel, doivent pouvoir s'échanger facilement, ce qui est constaté dans la réaction d'échange hydrogène-deutérium.

Cette forme faible d'adsorption s'observe également à la température ambiante. Cependant, à cette température, intervient un troisième type d'adsorption qui est irréversible. Il s'agit probablement d'un phénomène d'interaction entre l'hydrogène et les ions oxygène ou les défauts accepteurs du solide. Sur un échantillon d'oxyde de nickel élaboré sous vide et donc pratiquement stoechiométrique, ce type d'adsorption intéresse une faible partie de la surface car les défauts accepteurs sont en petit nombre. De plus, l'hydrogène ainsi adsorbé doit être lié assez fortement à la surface. La fraction non désorbable à la température ambiante

doit probablement être inactive dans l'échange hydrogène-deutérium effectué à basse température. Il est intéressant de noter que d'autres solides, notamment l'oxyde de chrome (38), l'oxyde de cobalt (35) et certains catalyseurs au fer (27), adsorbent l'hydrogène sous plusieurs formes et que l'hydrogène adsorbé à relativement haute température ne s'échange pas avec le deutérium.

CHAPITRE III

ETUDE CINETIQUE DE L'ECHANGE HYDROGENE-DEUTERIUM A -78 °C

A - LOIS CINETIQUES THEORIQUES

Le mécanisme de la réaction d'échange isotopique hydrogène-deutérium est assez mal connu. De nombreux travaux ont été effectués pour expliquer le mécanisme d'action de l'hydrogène sur une surface solide. Pour rendre compte des résultats expérimentaux plusieurs hypothèses ont été proposées. Il est possible de classer ces hypothèses en trois groupes.

I) Hypothèse de BONHOEFFER et FARKAS (92)

Une molécule d'hydrogène est chimisorbée avec dissociation de la molécule. Les atomes adsorbés s'associent pour donner une molécule désorbable. Il est possible de représenter ce mécanisme par le schéma suivant :

S représentant un site de la surface du catalyseur.

L'échange peut être décrit par les équations chimiques suivantes :

$$H_{2(g)} + 2\ S \rightleftharpoons 2\ SH \qquad (I)$$

$$D_{2(g)} + 2\ S \rightleftharpoons 2\ SD \qquad (2)$$

$$SH + SD \longrightarrow HD_{(g)} + 2\ S \qquad (3)$$

SH et SD sont des atomes d'hydrogène et de deutérium adsorbés à la surface du catalyseur.

La vitesse de l'échange est déterminée par l'étape la plus lente qui est, dans le cas de ce mécanisme, la réaction (3).

La vitesse de l'échange peut s'écrire :

$$v = \frac{d[HD]}{dt} = k_3 [SH][SD] - k_{-3} [HD][S]^2 \qquad (4)$$

$[SH]$, $[SD]$, $[S]$ sont les concentrations superficielles en atomes H, atomes D et sites inoccupés S.

$[HD]$ est la pression partielle de HD dans le mélange réactionnel.

Soit P la pression totale du mélange et x la fraction molaire de HD à l'instant t. En supposant un mélange initial équimoléculaire et exempt d'hydrogène deutérié, la composition de la phase gazeuse à l'instant t est :

$$[H_2] = \tfrac{1}{2} P (I - x)$$
$$[HD] = Px$$
$$[D_2] = \tfrac{1}{2} P (I - x)$$

Les réactions (I) et (2) étant supposées plus rapides que la réaction (3), il est possible de calculer $[SH]$ et $[SD]$:

$$[SH]^2 = K_I [H_2] [S]^2 = \tfrac{1}{2} K_I P [S]^2 (I - x) \qquad (5)$$

$$[SD]^2 = K_2 [D_2] [S]^2 = \tfrac{1}{2} K_2 P [S]^2 (I - x) \qquad (6)$$

K_I et K_2 étant les constantes d'équilibre des réactions (I) et (2).

La vitesse d'échange s'écrit alors :

$$v = \tfrac{1}{2} k_3 [S]^2 (K_I K_2)^{1/2} P (I - x) - k_{-3} [S]^2 Px$$

$$v = P [S]^2 \left[\tfrac{1}{2} k_3 (K_I K_2)^{1/2} (I - x) - k_{-3} x \right] \qquad (7)$$

Lorsque l'équilibre réactionnel est atteint la vitesse devient nulle et x est alors égal à x_e.

D'où :

$$\frac{1}{2} k_3 (K_I K_2)^{1/2} (I - x_e) - k_{-3} x_e = 0 \qquad (8)$$

En combinant (7) et (8) il vient :

$$v = k_{-3} P [S]^2 \left[\frac{x_e (I-x)}{I-x_e} - x\right]$$

$$v = k_{-3} P [S]^2 \frac{x_e - x}{I - x_e}$$

Posons $k = \dfrac{k_{-3} [S]^2}{I - x_e}$

La vitesse de l'échange peut se mettre sous la forme :

$$v = k P (x_e - x) \qquad (9)$$

Ou :

$$\frac{d[HD]}{dt} = k ([HD]_e - [HD]) \qquad (10)$$

k est une fonction de la concentration superficielle en sites inoccupés [S], donc k varie avec la pression totale du mélange. De ce fait, k ne peut être assimilé à une constante de vitesse.

Quel que soit le degré d'avancement de la réaction, le système réactionnel contient toujours le même nombre d'atomes H et D combinés en molécules H_2, HD ou D_2, ou liés à la surface. Donc la concentration superficielle en sites inoccupés sera constante au cours de la réaction qui se fait sans variation de la pression totale. Par contre, la concentration [S] sera différente lorsque, dans un autre essai, la pression totale changera.

L'étude de l'adsorption de l'hydrogène à -78 °C (Chapitre II) montre que la chimisorption de l'hydrogène se fait avec dissociation et suit la loi de LANGMUIR.

En négligeant les faibles différences entre les coefficients d'adsorption entre l'hydrogène et le deutérium, le recouvrement en atomes H et D peut se mettre sous la forme :

$$\theta = \frac{(KP)^{1/2}}{I+(KP)^{1/2}}$$

La concentration en sites inoccupés peut s'écrire :

$$[S] = N\,(I - \theta) = N\,\frac{I}{I+(KP)^{1/2}} \qquad (II)$$

N étant le nombre total de sites capables de chimisorber une molécule d'hydrogène par unité de surface.

En combinant (IO) et (II) la vitesse de l'échange s'écrit :

$$v = \frac{k_{-3}\,N^2}{I-x_e}\left[\frac{I}{I+(KP)^{1/2}}\right]^2 \left([HD]_e - [HD]\right) \qquad (I2)$$

Posons :

$$k' = \frac{k_{-3}\,N^2}{I-x_e}$$

$$\frac{d[HD]}{dt} = k'\,\frac{[HD]_e - [HD]}{\left[I+(KP)^{1/2}\right]^2} \qquad (I3)$$

k' peut être assimilé à une constante de vitesse ; en effet k' est indépendant de la pression totale du mélange ainsi que des différentes pressions partielles.

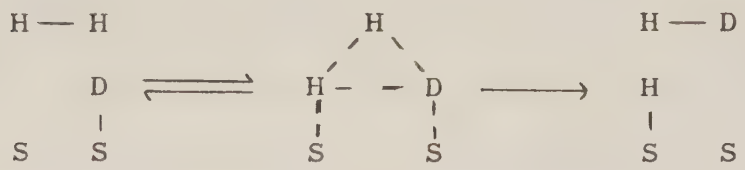
L'examen de l'équation (I3) montre que :

I) la réaction d'échange est du premier ordre par rapport au temps. La pression totale ne variant pas au cours de l'expérience, le facteur $\left[\frac{I}{I+(KP)^{1/2}}\right]^2$ est constant et l'équation (I3) est une équation différentielle caractéristique d'une réaction du premier ordre.

2) lorsque la pression totale du mélange est modifiée, la réaction d'échange reste du premier ordre dans son évolution au cours du temps, mais l'ordre par rapport aux réactifs n'est pas égal à l'unité.

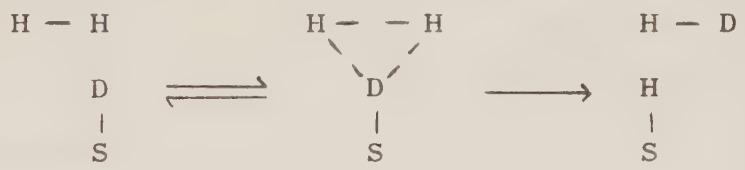
II) Interactions entre une molécule de phase gazeuse ou adsorbée physiquement et un atome chimisorbé

a) RIDEAL (93) a supposé qu'une molécule d'hydrogène s'adsorbe sur un site ("singleton") voisin d'un atome d'hydrogène chimisorbé



Ce mécanisme a lieu lorsque la vitesse de désorption semble être plus faible que la vitesse de l'échange.

b) En l'absence de sites libres ELEY (94) a proposé un mécanisme légèrement différent



c) L'étude de l'échange sur platine a conduit BORESKOV et VASSILEVITCH (95) à supposer que la surface était hétérogène ; le complexe activé formé par l'interaction d'un atome adsorbé et d'une molécule migre vers des sites de plus faible énergie où il peut se désorber. L'étape déterminante de l'échange est la migration du complexe activé.

Ces trois hypothèses conduisent aux équations chimiques suivantes :

$$SH + D_2 \rightleftharpoons SD + HD \qquad (I4)$$

$$SD + H_2 \rightleftharpoons SH + HD \qquad (I5)$$

La vitesse de l'échange peut s'écrire :

$$v = k_{I4}\left[SH\right]\left[D_2\right] - k_{-I4}\left[SD\right]\left[HD\right] + k_{I5}\left[SD\right]\left[H_2\right] - k_{-I5}\left[SH\right]\left[HD\right] \qquad (I6)$$

On admet que le nombre d'atomes H et D chimisorbés ne varie pas au cours du temps pour une pression totale donnée.

$$\left[SH\right] = a \qquad \left[SD\right] = b$$

En utilisant les notations du paragraphe I, l'équation (I6) s'écrit :

$$v = \tfrac{1}{2}P\ (I - x)\ (k_{I4}a + k_{I5}b) - Px\ (k_{-I5}a + k_{-I4}b) \qquad (I7)$$

Lorsque l'équilibre est atteint la vitesse devient nulle :

$$\tfrac{1}{2}P\ (I - x_e)\ (k_{I4}a + k_{I5}b) - Px_e\ (k_{-I5}a + k_{-I4}b) = 0 \qquad (I8)$$

En combinant (I7) et (I8) il vient :

$$v = \tfrac{1}{2}P\ (k_{I4}a + k_{I5}b)\ \frac{x_e - x}{x_e} \qquad (I9)$$

En négligeant les faibles différences entre les coefficients d'adsorption de H_2 et D_2, la vitesse de l'échange peut se mettre sous la forme :

$$v = k\ \theta_H\ P\ (x_e - x) \qquad (20)$$

θ_H étant le recouvrement en atomes H et D.

Pour un recouvrement faible en atomes H et D la vitesse de l'échange s'écrit :

$$v = k\ P^{3/2}\ (x_e - x) \qquad (2I)$$

Le calcul précédent permet d'obtenir une équation cinétique représentant l'interaction d'un atome chimisorbé et d'une molécule de la phase gazeuse. Dans le cas où les molécules d'hydrogène ou de ses isotopes sont liées à la surface par des forces de faible énergie (adsorption physique) il y a lieu de remplacer les pressions partielles de H_2 et D_2 par les concentrations superficiel-

les en molécules H_2 et D_2 adsorbées physiquement.

La vitesse de l'échange s'écrit alors :

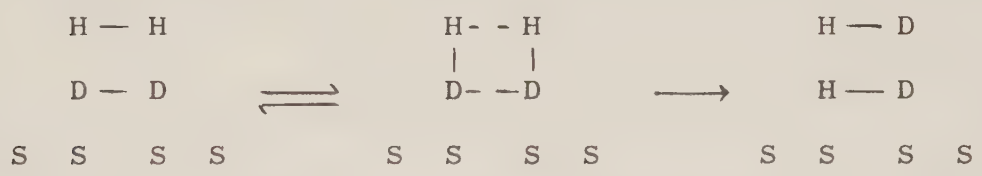
$$v = k''\theta_H \ \theta_{H2} \ (x_e - x) \qquad (22)$$

θ_{H2} représentant la concentration superficielle en molécules H_2 et D_2.

L'examen des équations (20) et (22) montre que la réaction d'échange est, comme dans le cas de l'hypothèse de BONHOEFFER-FARKAS, du premier ordre par rapport au temps. Cependant l'ordre par rapport aux pressions partielles des réactifs peut être différent de l'unité. Cet ordre est égal à 3/2 en admettant un faible recouvrement en atomes chimicorbés.

III) Interaction entre une molécule d'hydrogène et une molécule de deutérium

Ce mécanisme proposé par SCHWAB et KILLMANN (96) peut être schématisé de la manière suivante :



Cette hypothèse, conduisant à une équation cinétique du deuxième ordre, n'est vérifiée que dans peu de cas.

IV) Conclusions

Les mécanismes les plus rencontrés c'est-à-dire les mécanismes de BONHOEFFER-FARKAS et ELEY-RIDEAL conduisent tous deux à une équation cinétique du premier ordre par rapport au temps. Cependant l'étude de la variation de la vitesse en fonction de la pression totale du mélange réactionnel doit permettre de différencier ces mécanismes. En effet, chacune des deux hypothèses conduit à une loi différente de variation de la vitesse avec la pression.

B - MODE OPERATOIRE

L'hydroxyde de nickel pesé dans une petite coupelle en verre Pyrex est étalé au fond du réacteur où s'effectue la décomposition en oxyde de nickel. Le catalyseur ainsi préparé est porté à la température de la réaction en présence d'hélium (P = IOO torr) afin d'obtenir rapidement un équilibre thermique. L'hélium est alors évacué et un mélange équimoléculaire hydrogène-deutérium est admis sur le catalyseur. Par mise en route de la pompe centrifuge, une circulation efficace des gaz réactionnels est obtenue. Il a été vérifié que la vitesse de la réaction n'est pas influencée par la vitesse de rotation de la pompe si celle-ci est supérieure à une vitesse minimale critique (correspondant à une tension d'alimentation du moteur de la pompe de I40 volts).

A des périodes déterminées, le système d'introduction du circuit chromatographique est rempli par détente du mélange réactionnel. Afin de ne pas trop perturber la réaction d'échange en diminuant notablement la pression des gaz contenus dans le réacteur, le nombre de prises ainsi effectuées est limité à 5 ou 6. La pression des réactifs est diminuée d'environ 0,7 % à chaque prise.

L'échantillon est alors injecté dans le circuit chromatographique et, le volume et la pression de l'échantillon gazeux étant connus, l'analyse du chromatogramme permet de calculer la pression partielle de chaque individualité.

Cependant, afin de diminuer les causes d'erreur et de simplifier les calculs, il est préférable de mesurer directement sur le chromatogramme le rapport a des hauteurs des deux pics correspondants à HD et D_2, plutôt que de déterminer les volumes de chaque constituant.

$$a = \frac{h_{HD}}{h_{D2}}$$

La sensibilité de la cellule de conductivité thermique n'étant pas identique pour ces deux gaz ainsi que l'indique la figure 4, il est nécessaire de corriger ce rapport en le

multipliant par 0,95 (rapport des sensibilités).

$$a' = 0,95\ a$$

a' représente le rapport des pressions partielles ou des fractions molaires de HD et D_2. Il est indépendant du volume et de la pression de l'échantillon ainsi que des conditions d'alimentation de la cellule de conductivité thermique. Par cette méthode, les étalonnages peuvent être moins fréquents et les résultats sont plus précis. Connaissant la composition du mélange initial, il est facile de déduire de a' les fractions molaires de chaque constituant.

Soit un mélange équimoléculaire H_2 - D_2 et x la fraction molaire de HD. La fraction molaire de D_2 est donc $\frac{I-x}{2}$.

$$a' = \frac{x}{I/2-x/2} = \frac{2x}{I-x}$$

D'où l'on tire x

$$x = \frac{a'}{a'+2} \qquad (23)$$

La précision des résultats dépend de l'erreur commise sur la hauteur des pics du chromatogramme. Celles-ci sont déterminées à ± 2 %.

L'erreur maximum sur a' est de ± 4 %.

L'erreur sur x se calcule aisément :

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{2}{a'+2}\ \frac{\Delta a'}{a'}$$

Donc :

$$\frac{\Delta x}{x} \leqslant \frac{\Delta a'}{a'} \leqslant \pm 4\ \%$$

L'erreur relative sur la fraction molaire de HD sera toujours inférieure à ± 4 %.

L'ordre de la réaction d'échange par rapport au temps ayant été trouvé égal à l'unité, il est possible de définir

une constante k_e pour une certaine pression, par l'équation suivante :

$$k_e = \frac{I}{St} \, Ln \frac{x_e - x_o}{x_e - x} \qquad (24)$$

L'équation (24) est identique à la forme intégrale de l'équation (9) en posant :

$$k_e = \frac{k}{S} \qquad (25)$$

S représente la surface de l'échantillon,

x_o, x et x_e les fractions molaires de HD aux temps o, t et à l'équilibre.

En tenant compte de l'erreur commise sur x et en éliminant les valeurs de x proches de x_e, la constante k_e est déterminée avec une précision meilleure que $\pm$ IO %.

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX

I) Echange en présence de catalyseurs préparés à 200 °C

a) Expériences préliminaires

Un échantillon d'oxyde de nickel (200 mg) a été préparé dans le réacteur à 200 °C sous vide poussé. Les courbes de la figure 9 traduisent l'augmentation de la fraction molaire de HD pendant l'échange isotopique à -78 °C. La courbe I concerne un mélange H_2 - D_2 non débarrassé des vapeurs de mercure (pression résiduelle de H_g : IO^{-3} torr). La courbe 2 est obtenue après avoir placé un piège à azote liquide sur le circuit d'introduction des gaz réactionnels. L'inhibition de la réaction par le mercure est nettement mise en évidence. Il est bien connu que le mercure est un poison pour les catalyseurs métalliques. Ses vapeurs et l'hydrogène s'adsorbent sur les mêmes sites (97) et de plus le mercure est capable de déplacer les atomes d'hydrogène adsorbé. Pour les catalyseurs oxydes, les connaissances relatives à cet effet poison sont fragmentaires (98). Afin d'éliminer l'action néfaste du mercure, un piège à azote liquide a été installé sur le circuit d'introduction du mélange réactionnel.

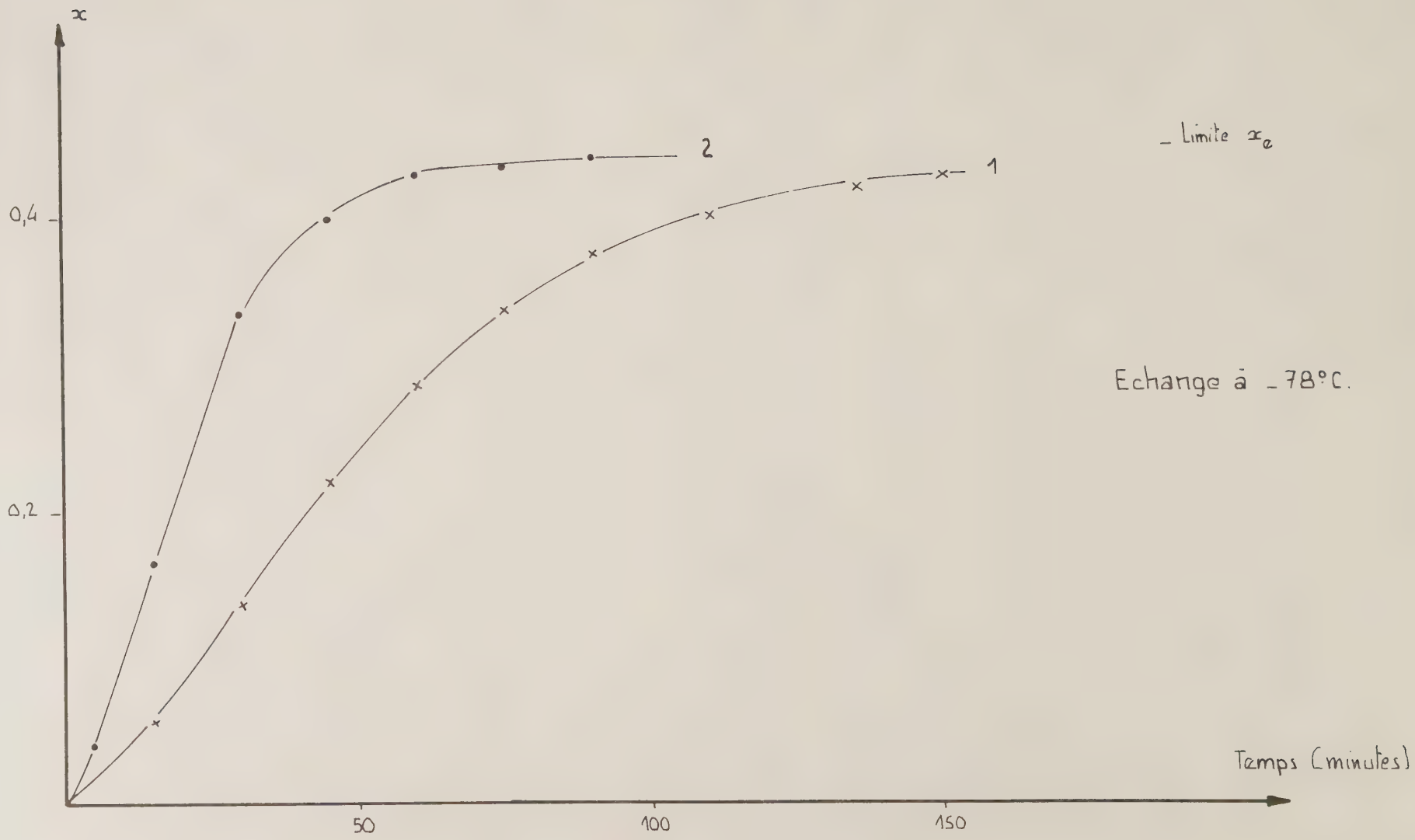


_Fig 9 _

L'examen de la figure 9 permet de distinguer deux parties distinctes :

I) Jusqu'à un taux de réaction voisin de IO %, la vitesse augmente avec le temps.

2) Au delà, la vitesse expérimentale décroît avec le temps.

La première partie correspond à une activation de la surface, la deuxième partie traduit l'échange isotopique proprement dit. Les transformées des courbes I et 2, suivant une loi cinétique du premier ordre par rapport au temps, montrent que les points correspondants à la deuxième partie sont alignés sur une droite (figure IO). Pour un taux de réaction supérieur à 95 %, l'erreur sur le facteur $\frac{x_e - x_o}{x_e - x}$ est très importante, ce qui explique que les points correspondants (courbe 2) ne sont pas sur la transformée linéaire.

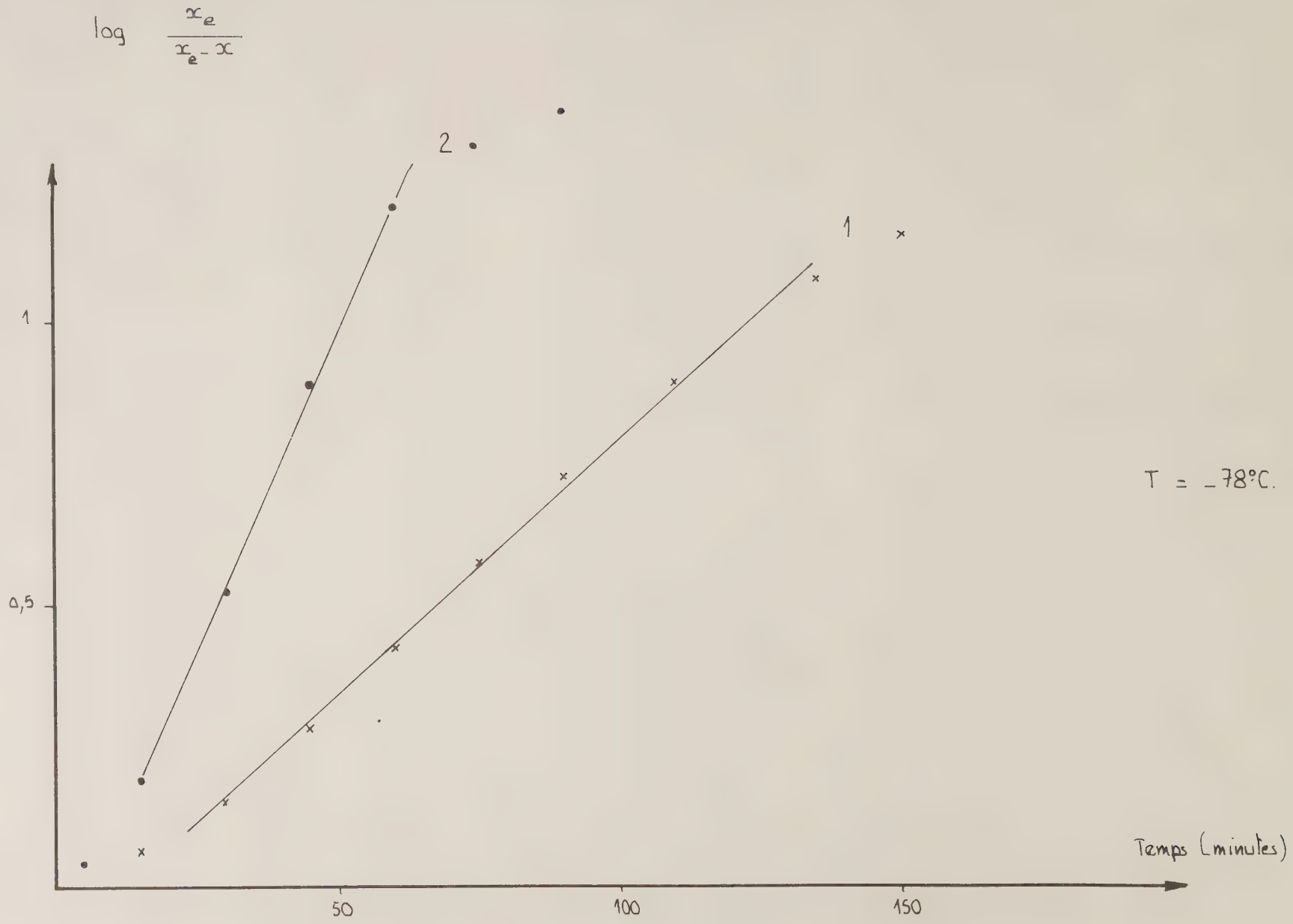
Ainsi que le prévoyaient les calculs théoriques, l'ordre de la réaction d'échange est égal à l'unité après une période d'induction. Cette période peut être évaluée graphiquement en considérant l'intersection de la transformée linéaire avec l'axe des temps.

b) Reproductibilité des résultats

De nombreuses expériences effectuées dans des conditions opératoires identiques ont donné des résultats sensiblement différents bien qu'une période d'induction soit toujours observée et que l'ordre un par rapport au temps soit respecté. Ce manque de reproductibilité a été noté par plusieurs auteurs pour différents catalyseurs comme ZnO (32) et Cr_2O_3 (37). L'état préalable d'oxydation du solide semble avoir une importance capitale sur la vitesse de l'échange (35). Ceci peut expliquer que des échantillons préparés dans des conditions sensiblement identiques, mais dont l'état d'oxydation de la surface peut être légèrement différent, ont des activités inégales.

c) Echange hydrogène-deutérium en présence de catalyseurs régénérés

Après avoir catalysé une fois l'échange H_2 - D_2,



-Fig 10-

le catalyseur peut être régénéré par chauffage à 200 °C pendant 24 heures sous vide poussé (10^{-6} torr). L'étude de l'oxydation de l'oxyde de carbone sur ce même solide (51) a montré que l'activité du catalyseur augmente avec le nombre de régénérations, pour devenir constante après la cinquième ou sixième.

La figure II montre les transformées linéaires du premier ordre des courbes cinétiques obtenues sur des catalyseurs frais et régénérés une et deux fois. Il est possible de constater que l'activité catalytique augmente après la première régénération puis reste sensiblement la même après la deuxième régénération. Dans le cas de l'oxydation de l'oxyde de carbone GRAVELLE (99) a montré que l'oxygène est responsable de l'augmentation de l'activité des catalyseurs régénérés.

Lorsque la température de préparation augmente, l'échantillon contient moins d'eau résiduelle. Ainsi pour une température de 200 °C, il reste 0,16 mole H_2O par mole de NiO, alors qu'à 250 °C il n'en reste que 0,11. Il est probable que la première régénération par chauffage à 200 °C entraîne une diminution de l'eau résiduelle et par conséquent une augmentation de la surface active. Par contre des régénérations ultérieures ne modifient plus l'activité catalytique.

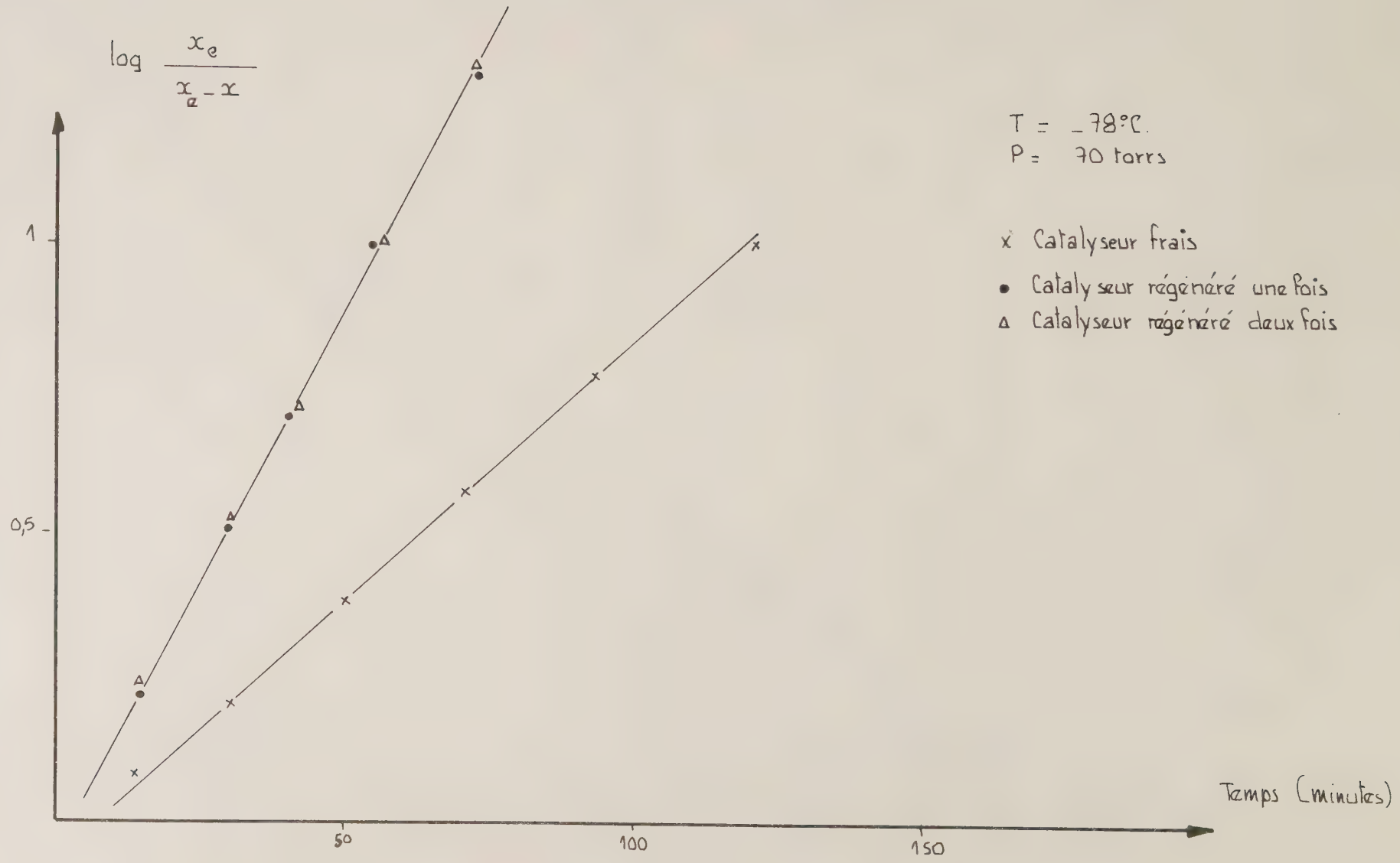
d) Influence de la pression

L'étude théorique de la réaction a montré précédemment que la vitesse de réaction dépend de la pression totale au cours de l'échange.

Effectivement, la figure 12 montre que la pente de la transformée linéaire pour des catalyseurs régénérés, varie avec la pression.

L'étude de la variation de la vitesse initiale de réaction en fonction de la pression totale des réactifs doit apporter des indications sur le mécanisme réactionnel.

Du fait de l'existence d'une période d'induction la vitesse expérimentale au temps zéro n'est pas la vitesse initia-


log $\frac{x_e}{x_e - x}$
1
0,5
50
100
150
Temps (minutes)
T = -78°C.
P = 70 torrs
x Catalyseur frais
• Catalyseur régénéré une fois
Δ Catalyseur régénéré deux fois

- Fig 11 -

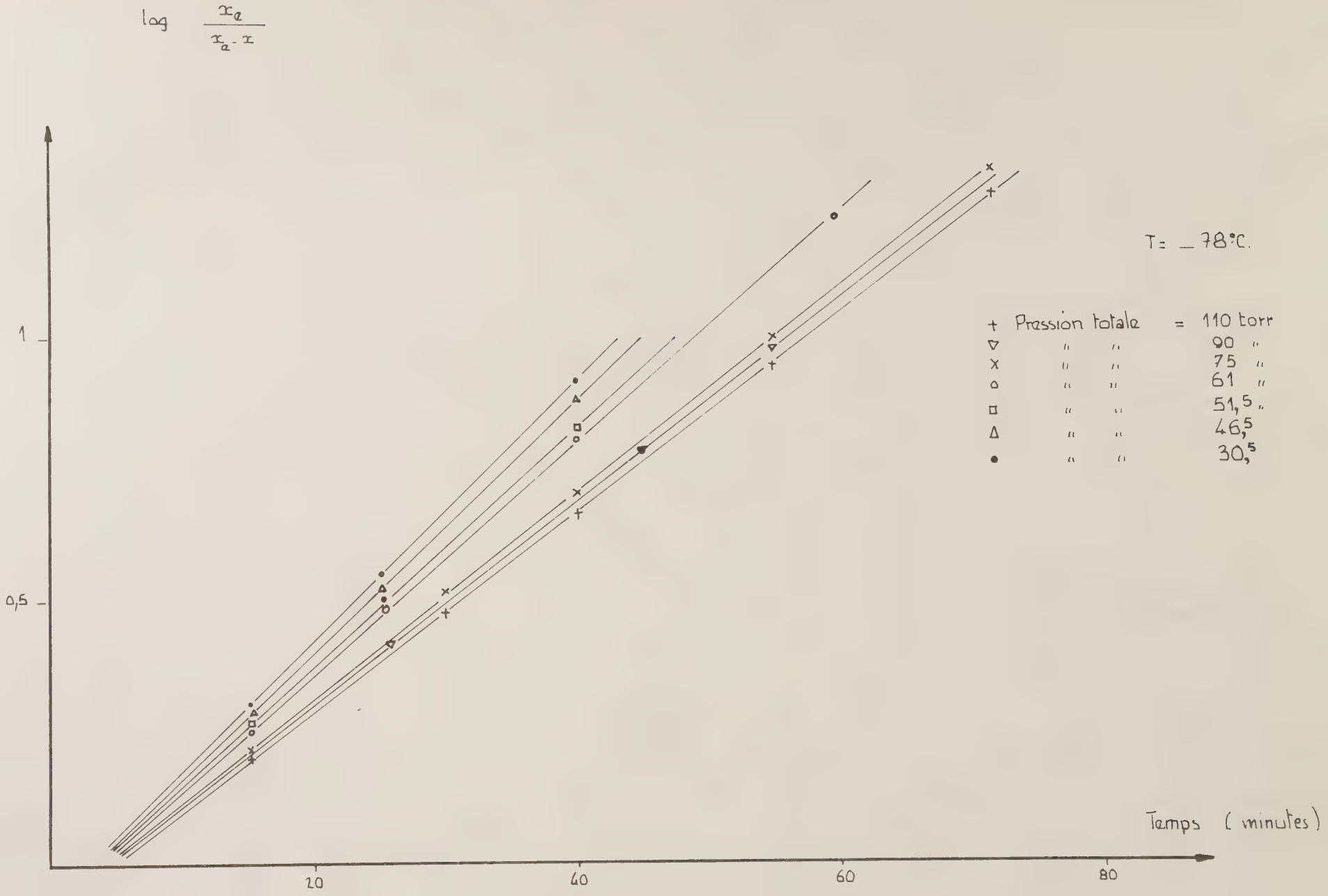

log $\frac{x_e}{x_e - x}$
1
0,5
20
40
60
80
Temps (minutes)
T = _78°C.
+ Pression totale = 110 torr
▽ " " 90 "
× " " 75 "
○ " " 61 "
□ " " 51,5 "
△ " " 46,5
● " " 30,5

Fig 12

le de l'échange hydrogène-deutérium. Cette dernière peut être calculée à partir de l'équation (I0) :

$$v_o = \left[\frac{d\,[HD]}{dt}\right]_o = k\ [HD]_e = kPx_e \qquad (26)$$

En combinant (25) et (26), il vient :

$$v_o = Sk_e Px_e \qquad (27)$$

La constante k_e, définie par l'équation (24), traduit l'activité de l'unité de surface du catalyseur.

x_e est indépendant de la pression et ne dépend que des concentrations initiales et de la température.

Pour un mélange équimoléculaire :

$$x_e = \frac{(K_p)^{1/2}}{2+(K_p)^{1/2}}$$

Les valeurs de la constante d'équilibre K_p sont données dans la littérature (55) (56). A -78 °C K_p vaut 2,88 et x_e est alors égal à 0,459.

Le tableau IV résume les valeurs de k_e et de la vitesse initiale pour différentes pressions.

TABLEAU IV

Echantillon préparé à 200 °C
Poids de l'échantillon non décomposé : 200 mg
Température de réaction : -78 °C

P en torr	10^3 k_e en mn^{-1} m^{-2}	v_o torr mn^{-1}
30,5	2,42	0,82
46,5	2,3I	I,I7
5I,5	2,I7	I,23
6I	2,I2	I,42
75	I,93	I,59
90	I,87	I,85
II0	I,80	2,I8

Lorsque la pression totale augmente, la constante k_e diminue, mais la vitesse initiale augmente. La figure I3 traduit les variations de la vitesse initiale en fonction de la pression.

Dans le paragraphe A de ce chapitre, deux équations cinétiques théoriques ont été établies en partant des hypothèses de BONHOEFFER-FARKAS et de ELEY-RIDEAL.

A -78 °C l'adsorption physique d'hydrogène est pratiquement inexistante et le taux de recouvrement en atomes chimisorbés faible. L'hypothèse de ELEY-RIDEAL conduit alors à une loi de variation de la vitesse initiale avec la pression représentée par l'équation (2I).

$$v_o = kP^{3/2}\, x_e \qquad (2I)$$

Une telle équation ne peut rendre compte de la courbe expérimentale de la figure I3. Il est possible de conclure qu'à -78 °C le mécanisme de ELEY-RIDEAL est inopérant.

La loi de variation de la vitesse initiale en fonction de pression, établie à partir des hypothèses de BONHOEFFER-FARKAS est de la forme :

$$v_o = k' \frac{Px_e}{(I+aP^{1/2})^2} \qquad (28)$$

Une telle équation rend compte de la courbe de la figure I3. En portant $(P/v_o)^{1/2}$ en fonction de $P^{1/2}$, le diagramme obtenu est une droite (figure I4). L'équation (28) est correctement vérifiée dans les conditions expérimentales de nos travaux. L'hypothèse de départ, c'est-à-dire l'interaction de deux atomes H et D chimisorbés, semble justifiée.

A -78 °C, le mécanisme de la réaction d'échange peut être représenté par les équations :

$$H_2 \rightleftharpoons 2\,H$$

$$D_2 \rightleftharpoons 2\,D$$

$$H + D \longrightarrow HD$$

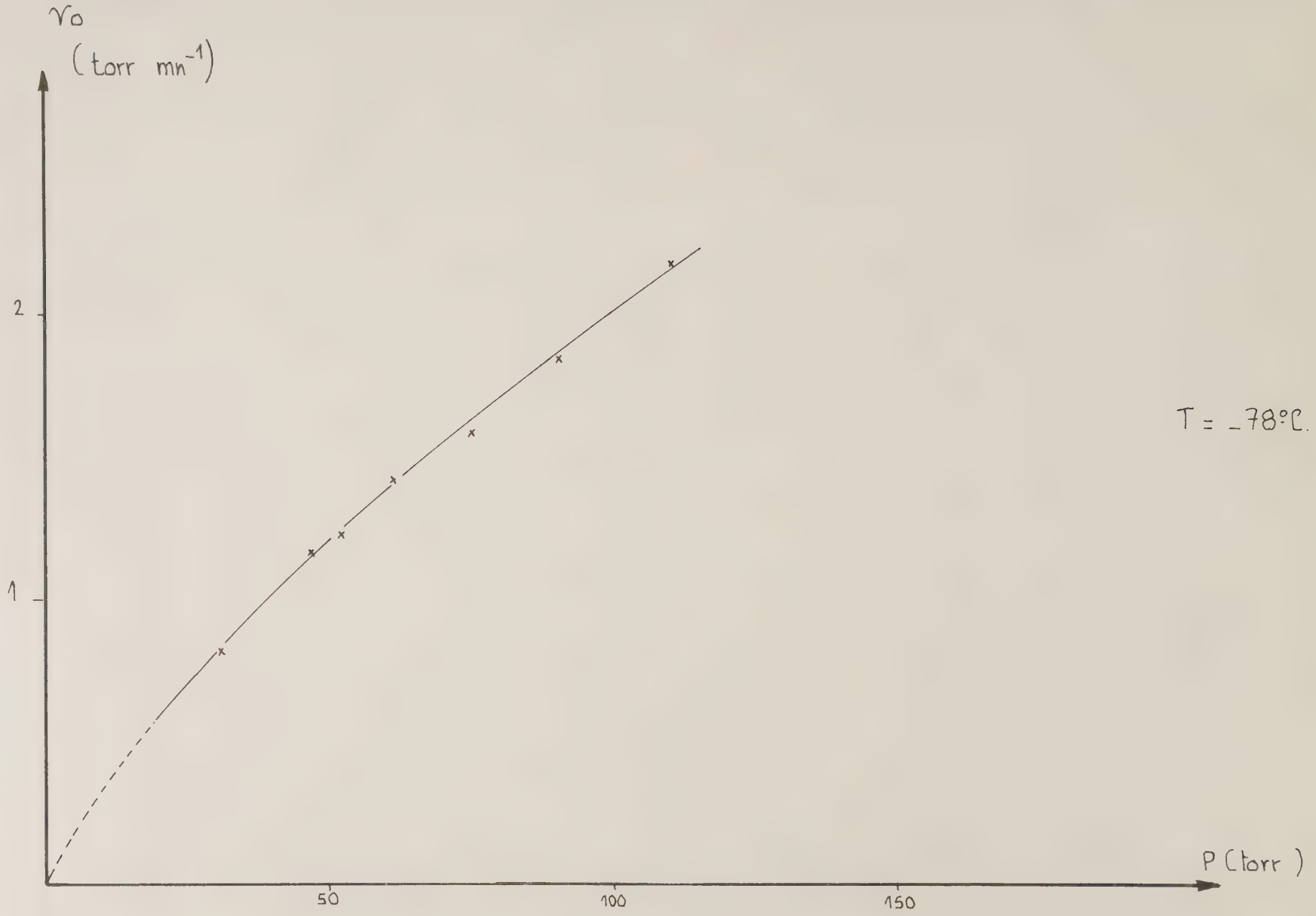
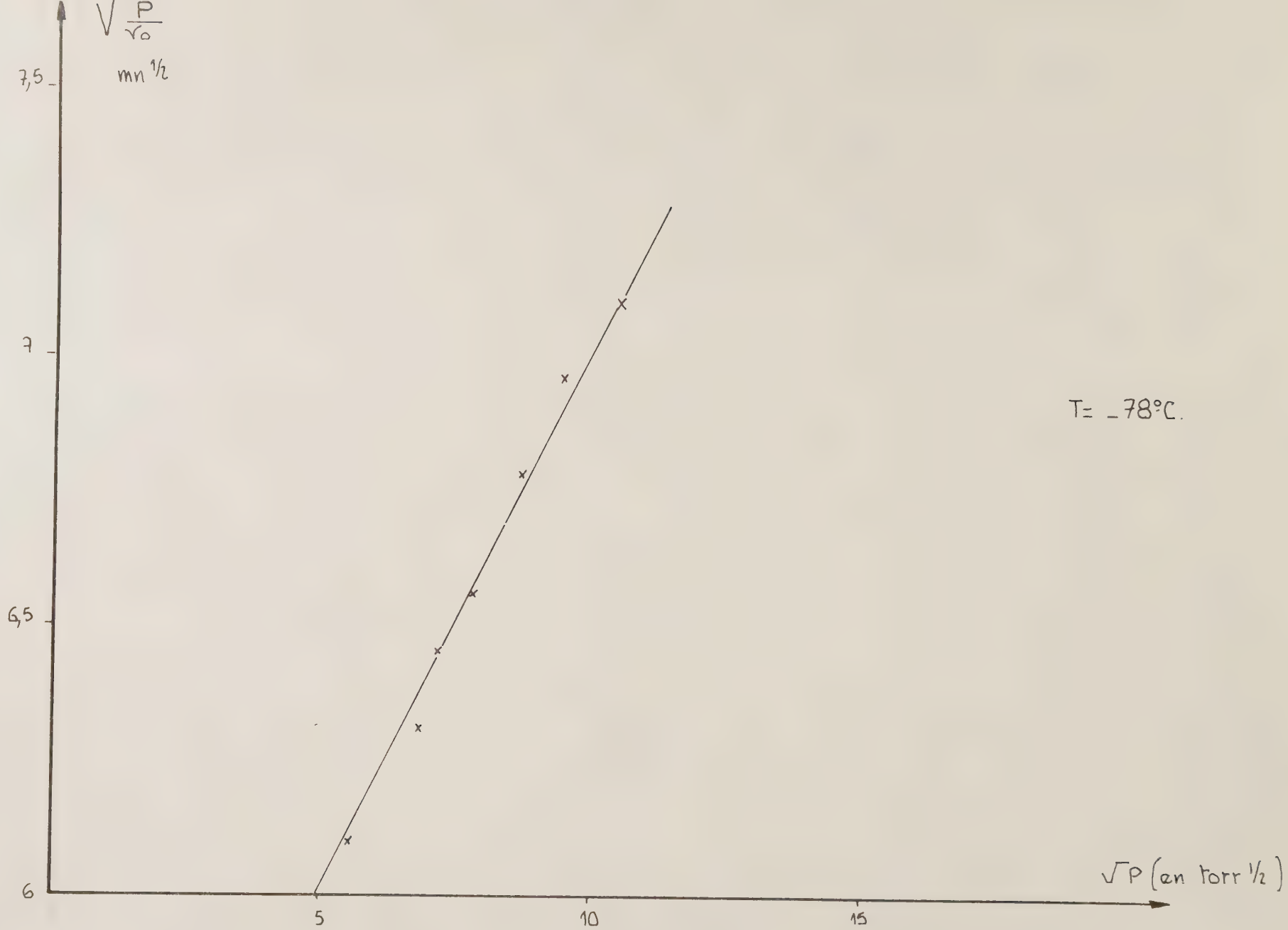


Fig. 13



- Fig. 14 -

La dernière étape conditionne la vitesse de réaction.

II) Echange en présence de catalyseurs préparés à 250 °C

La température minimale de préparation de l'oxyde de nickel par chauffage sous vide de l'hydroxyde, est de 200 °C (75). Cependant, une température de 250 °C est nécessaire pour obtenir un dopage efficace par les ions lithium ou gallium (I00).

Des catalyseurs régénérés préparés à 200 °C et 250 °C présentent des activités différentes ainsi qu'en témoigne la figure I5. L'accroissement de la surface spécifique (I40 m^2/g à 200 °C - I56 m^2/g à 250 °C) ne suffit pas pour expliquer l'augmentation de l'activité catalytique. La constante k_e qui mesure l'activité ramenée à l'unité de surface est égale à I,90 $I0^{-3}$ $mn^{-I}m^{-2}$, dans le cas d'un oxyde préparé à 200 °C et à 2,70 $I0^{-3}$ $mn^{-I}m^{-2}$ pour un échantillon préparé à 250 °C.

Des études spectrales (75), magnétiques (9I) et chimiques (I0I) ont montré que l'oxyde de nickel préparé à 250 °C contient moins d'oxygène excédentaire et il apparaît plus de nickel métallique. Ces modifications importantes de la structure superficielle de l'oxyde de nickel peuvent rendre compte des variations de l'activité catalytique. La présence de nickel métallique capable de dissocier les molécules d'hydrogène et de catalyser l'échange isotopique pourrait expliquer l'augmentation de l'activité d'un catalyseur préparé à 250 °C. Cependant, ces atomes de nickel sont en très petit nombre (3,3 $I0^{-4}$ atome gramme de Ni par mole NiO). Le départ d'oxygène excédentaire peut également créer de nouveaux sites capables d'échanger les isotopes de l'hydrogène, d'où une activité plus importante pour l'échantillon préparé à 250 °C.

III) Etude de la réaction d'échange en présence d'oxyde de nickel contenant des espèces chimisorbées

L'importance de l'état d'oxydation de la surface

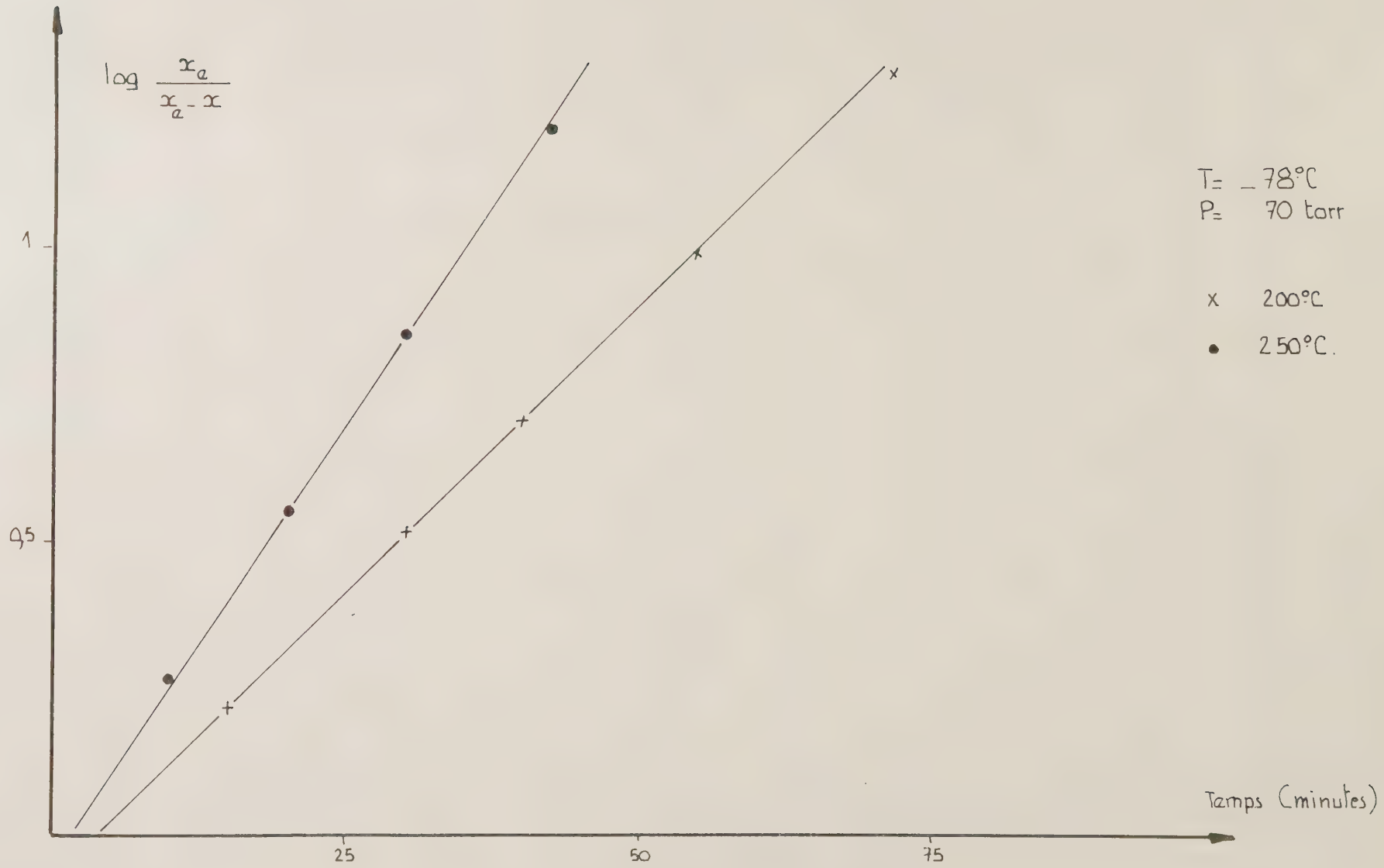

log $\frac{x_e}{x_e - x}$
1
0,5
25
50
75
Temps (minutes)
T= -78°C
P= 70 torr
x 200°C
• 250°C.

Fig. 15

d'oxydes semi-conducteurs a été nettement établie aussi bien pour la chimisorption de l'hydrogène (85) que pour l'échange hydrogène-deutérium (35) (37). L'étude de cette réaction sur des échantillons préalablement recouverts par le gaz carbonique ou l'oxygène doit permettre de déterminer la nature des centres actifs.

a) influence du gaz carbonique chimisorbé

A la température ambiante, le gaz carbonique s'adsorbe de manière réversible et irréversible sans variation de résistivité ni de couleur de l'oxyde de nickel (5I). Un échantillon d'oxyde de nickel préparé à 250 °C, mis en présence de gaz carbonique à la température ambiante puis évacué sous vide poussé et de ce fait recouvert par CO_2 adsorbé irréversiblement, ne présente aucune activité catalytique vis-à-vis de l'échange. Ce résultat montre que seuls les sites capables de chimisorber le gaz carbonique sont également actifs dans l'échange hydrogène-deutérium. Il est probable que la majeure partie du gaz carbonique s'adsorbe sur les cations superficiels Ni^{++} (99). Cependant, il existe des interactions CO_2 - O^{--} car le gaz carbonique échange son oxygène avec l'oxygène du réseau de l'oxyde de nickel dès la température ambiante (I02). Par ce résultat, il n'est donc pas possible de déterminer la nature des sites actifs lors de l'échange hydrogène-deutérium.

b) influence de l'oxygène

I) étude de l'adsorption de l'oxygène par l'oxyde de nickel

A la température ambiante, l'oxyde de nickel sensiblement stoechiométrique est très avide d'oxygène (5I). Une pression de 10^{-4} torr suffit pour entraîner un changement rapide de couleur de l'échantillon qui passe du jaune-vert au noir. Deux types d'adsorption peuvent être distingués.

70 % de la quantité totale sont adsorbés très rapidement (moins de deux minutes) d'un manière irréversible. Des résultats calorimétriques (99) permettent de conclure à la dis-

sociation de la molécule en espèces O^- adsorbées. Ce phénomène peut s'interpréter par l'équation :

$$\frac{1}{2} O_{2(g)} + Ni^{++} \longrightarrow O^-_{(ads)} + Ni^{+++}$$

La création de trous positifs Ni^{+++} (localisés sur Ni^{++}) explique la variation de conductivité électrique ainsi que le changement de couleur de l'échantillon.

L'oxygène s'adsorbe également de manière réversible sans changement de conductivité électrique (5I). L'équilibre est long à obtenir (24 heures). Il s'agit probablement d'une adsorption moléculaire.

Des expériences effectuées à -I96 °C et à -78 °C ont montré qu'une adsorption irréversible d'oxygène pouvait également se produire. En effet, un changement de couleur de l'échantillon est constaté. Toutefois cette adsorption nécessite une pression plus importante (IO^{-I} à I torr) que celle effectuée à la température ambiante. Aux basses températures, l'oxygène peut également s'adsorber réversiblement.

Entre -I96 °C et 25 °C, deux types d'adsorption d'oxygène sur l'oxyde de nickel coexistent : une partie de l'oxygène s'adsorbe irréversiblement sous forme ionique, l'autre partie sous forme moléculaire. Les proportions relatives de ces deux types dépendent de la température de l'expérience. Une augmentation de température favorise l'adsorption irréversible.

2) influence de l'oxygène présent dans le mélange réactionnel

Si les réactifs contiennent une faible pression partielle d'oxygène (P_{O2} = I torr), la réaction d'échange hydrogène-deutérium est totalement inhibée, même à la température ambiante. L'oxygène s'adsorbe rapidement et bloque très probablement les sites actifs de l'échange. Ce résultat est important car il montre que seuls les sites capables de chimisorber l'oxygène sont actifs dans l'échange. De nombreux auteurs admettent que l'oxygène ne peut

se chimisorber que sur les cations superficiels de l'oxyde de nickel (5I).

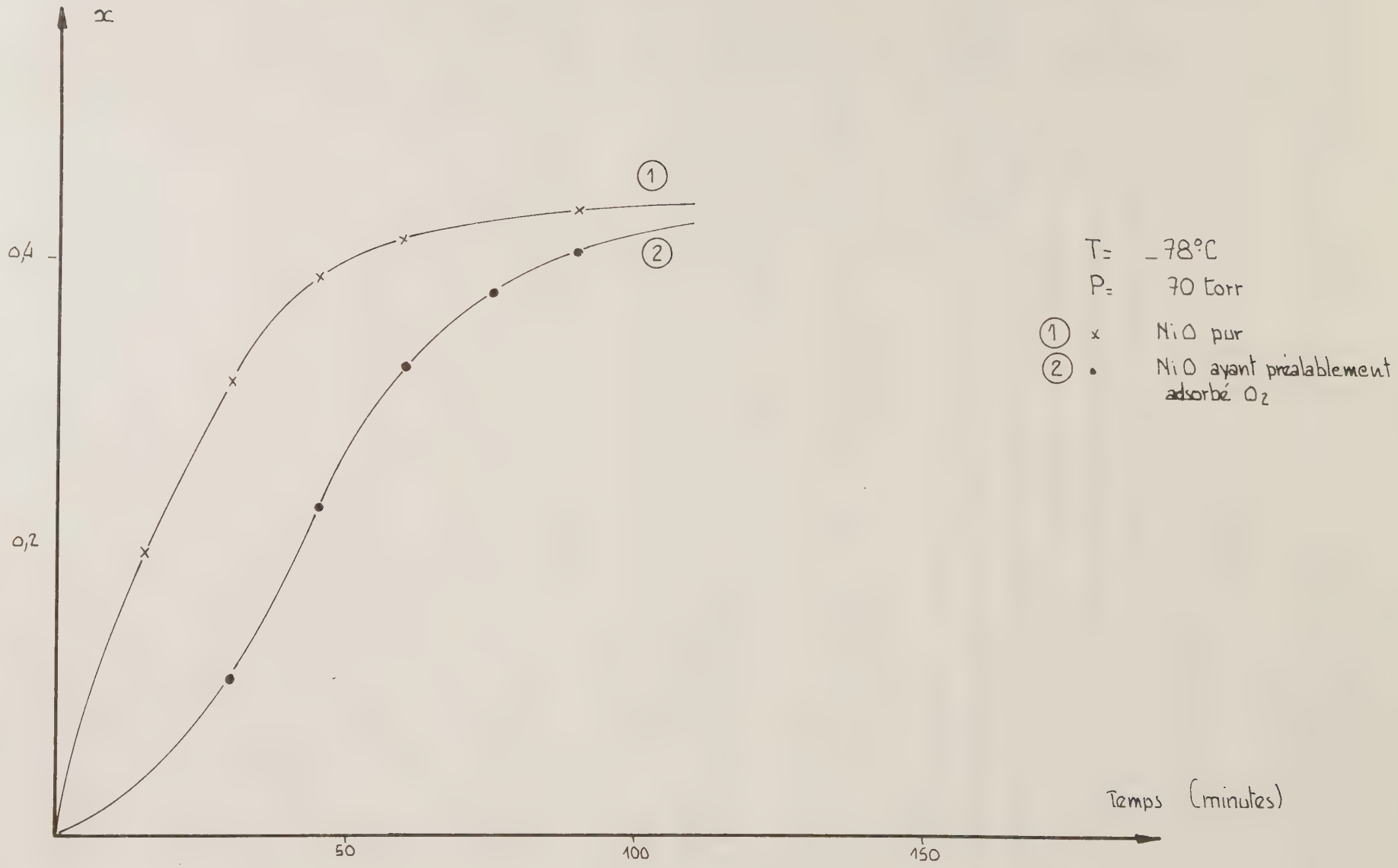
Cependant, il faut remarquer que l'oxygène ne recouvre pas entièrement la surface de l'oxyde de nickel. Moins de IO % des cations sont occupés lorsque la pression partielle de l'oxygène est égale à I torr. Il en résulte que certains cations ont des positions privilégiées et possèdent une aptitude plus grande vis-à-vis de la chimisorption des gaz et par suite une activité plus importante dans les réactions catalytiques. Il semble que la surface de l'oxyde de nickel ne soit pas énergétiquement uniforme. Ces centres d'adsorption sont peu mobiles et localisés.

c) influence de l'oxygène chimisorbé irréversiblement au préalable

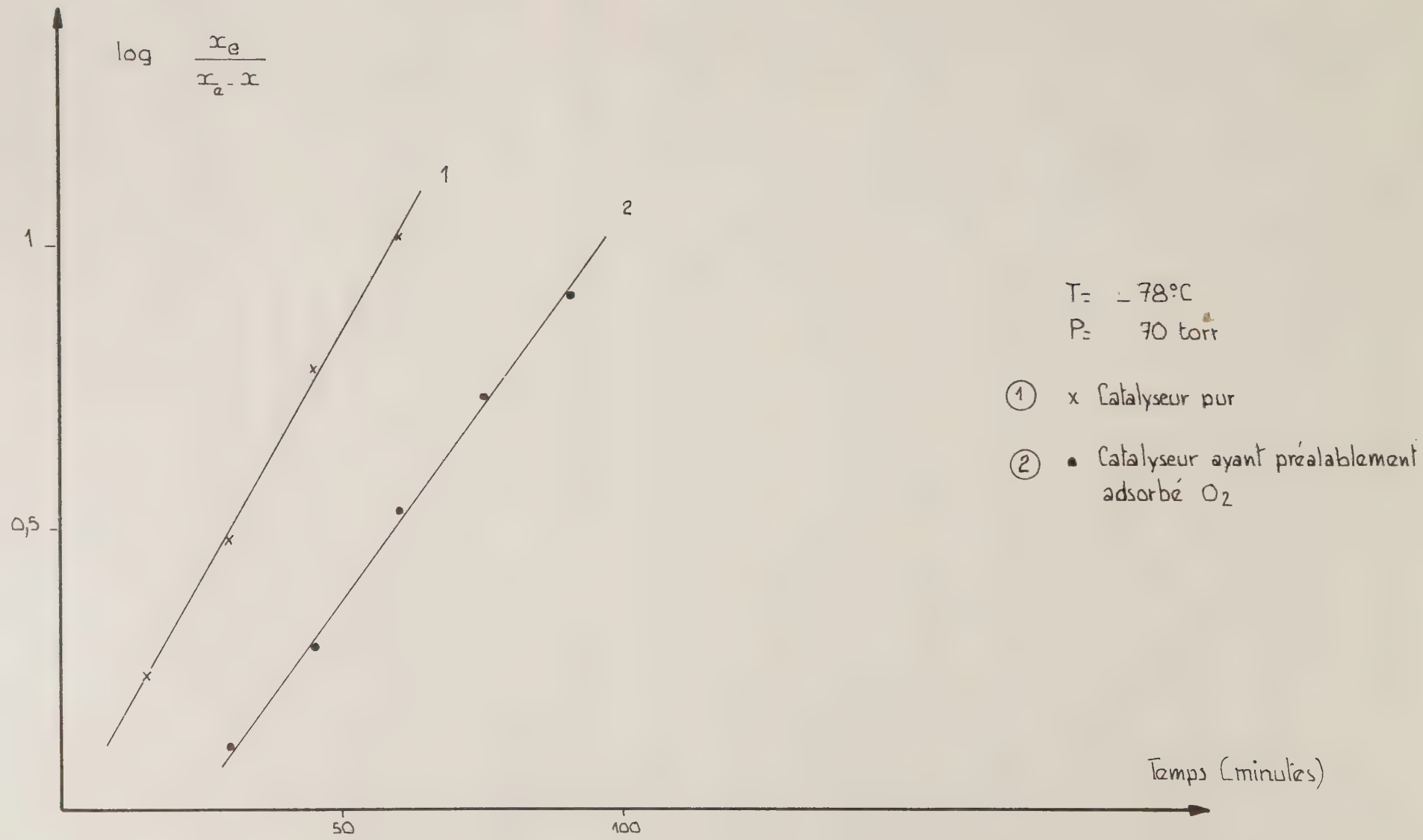
Une forte pression d'oxygène (500 torr) est admise à la température ambiante sur un échantillon d'oxyde de nickel. Le solide passe rapidement de la couleur verte à la couleur noire. L'oxygène fixé réversiblement est évacué par pompage sous vide poussé (IO^{-6} torr) à 25 °C.

L'oxyde de nickel ainsi traité est porté à la température de -78 °C et le mélange réactionnel est admis. La courbe 2 de la figure I6 traduit les variations de la fraction molaire de HD en fonction du temps. La courbe I de la même figure correspond à un oxyde non traité par l'oxygène. Ces deux courbes ont des allures dissemblables, cependant, ainsi que le montre la figure I7, les pentes des transformées linéaires, selon une équation du premier ordre, sont voisines. Les deux échantillons ont sensiblement la même activité, mais la période d'induction est nettement plus grande dans le cas d'une surface recouverte au préalable par l'oxygène.

L'adsorption d'oxygène se traduit par l'apparition d'espèces nouvelles à la surface du solide qui sont des ions oxygène excédentaires $O^-_{(ads)}$ et des trous positifs Ni^{3+} (5I). L'adsorption d'oxygène peut être représentée par l'équation :


x
0,4
0,2
1
2
T= -78°C
P= 70 torr
1 x NiO pur
2 • NiO ayant préalablement adsorbé O2
Temps (minutes)
50
100
150

- Fig. 16 -


log $\frac{x_e}{x_e - x}$
1
0,5
1
2
50
100
Temps (minutes)
T = -78°C
P = 70 torr
① x Catalyseur pur
② • Catalyseur ayant préalablement adsorbé O_2

– Fig. 17 –

$$\frac{1}{2}\, O_{2(g)} + Ni^{++} \longrightarrow O^{-}_{(ads)} + Ni^{+++}$$

La période d'induction semble liée à la présence de ces espèces $O^{-}_{(ads)}$ et Ni^{3+}. En effet, tout traitement ayant pour effet de modifier la concentration superficielle en O^{-} ou Ni^{3+} entraîne une variation de la période d'induction. Ainsi la régénération ou la préparation du catalyseur à une température plus élevée diminue la quantité d'oxygène excédentaire (76) comme la période d'induction. Une variation de sens contraire est observée sur un catalyseur ayant chimisorbé de l'oxygène et de ce fait contenant un excès important d'oxygène adsorbé sous forme d'ions O^{-}.

Il est possible d'imaginer une interaction entre l'hydrogène et O^{-} ou Ni^{3+} identique à l'interaction de CO avec les mêmes espèces (99). Cette action peut être représentée par l'équation :

$$H_{2(g)} + O^{-}_{(ads)} + Ni^{3+} \longrightarrow H_2O_{(ads)} + Ni^{2+}$$

De faibles quantités d'eau ont été observées dans les gaz de désorption après chauffage à 200 °C sous vide.

IV) Echange hydrogène-deutérium en présence du catalyseur dopé par le lithium

a) introduction

L'addition de cations étrangers dans le réseau d'un oxyde semi-conducteur provoque des modifications importantes de la structure électronique de cet oxyde. L'étude des variations de l'activité catalytique dues à ces modifications permet de déterminer l'importance du facteur électronique.

L'oxyde de nickel stoechiométrique n'est pas conducteur. La semi-conductivité du type p apparaît lorsque des trous positifs (désignés par Ni^{3+}) se forment.

Le dopage de l'oxyde de nickel est généralement réalisé par chauffage de l'hydroxyde ou d'un sel de nickel avec un hydroxyde ou un sel de lithium à des températures voisines de 1000 °C. Ce traitement thermique a pour conséquence de diminuer la surface spécifique du solide par suite du frittage et entraîne une baisse d'activité catalytique. En chauffant l'hydroxyde de nickel et l'hydroxyde de lithium à 250 °C sous vide poussé (10^{-6} torr) les ions Li^{+} se substituent en partie à des ions Ni^{++} superficiels (76) (77) (78). La surface de l'oxyde est peu modifiée par ce traitement.

Plusieurs mécanismes de dopage ont été proposés. Dans le cas d'un oxyde de nickel dopé à 10 % de lithium et préparé sous vide à 250 °C, il a été montré (77) (78) que deux mécanismes au moins coexistent.

Une fraction des ions lithium s'incorpore en modifiant le nombre de trous positifs (principe de l'induction de valence) (103) :

$$(Ni_{I}^{2+})\ (O_{I}^{2-}) + n/2\ Li_2O + n/4\ O_{2(g)} \longrightarrow (Ni_{I}^{2+}\ Li_{n}^{+}\ \oplus_{n})\ (O_{I+n}^{2-})$$

Li_{n}^{+} représente n cations Li^{+} remplaçant n ions Ni^{++} dans le réseau de l'oxyde de nickel

$\oplus$ représente un trou positif Ni^{3+} (localisé sur Ni^{2+})

Il faut alors admettre que le catalyseur peut fixer l'oxygène sous une pression résiduelle très faible (10^{-6}).

La plus grande partie des ions lithium se fixe en surface avec formation de lacunes anioniques :

$$(Ni_{I}^{2+})\ (O_{I}^{2-}) + n/2\ Li_2O \longrightarrow (Ni_{I}^{2+}\ Li_{n}^{+})\ (O_{I+n/2}^{2-}\ \boxed{a}_{n/2})$$

$\boxed{a}$ représente une lacune anionique non chargée

Ce deuxième mécanisme n'entraîne pas de variation de la concentration en porteurs de charges (Ni^{3+}) donc de la conductivité électrique.

b) résultats expérimentaux

Le catalyseur dopé à IO atomes % de lithium est préparé "in situ" par décomposition à 250 °C sous vide poussé d'un mélange d'hydroxyde de nickel et de lithium. Les conditions opératoires de l'étude cinétique sont les mêmes que celles utilisées pour un catalyseur pur.

La figure I8 montre les variations de la fraction molaire de HD en fonction du temps. La pente de la transformée linéaire de la courbe cinétique obtenue sur un catalyseur dopé est légèrement inférieure à la pente concernant le catalyseur pur (figure I9). L'erreur relativement importante sur les valeurs expérimentales, erreur due au manque de reproductibilité des résultats, ne permet pas de fixer de manière univoque l'influence du facteur électronique sur l'activité catalytique.

Plusieurs expériences effectuées à -78 °C sur des catalyseurs dopés montrent que la période d'induction est toujours plus grande que dans le cas de solides purs. Il a été montré (76) (78) qu'un échantillon dopé à IO % de lithium contient un excès d'oxygène légèrement plus important qu'un échantillon pur. Ceci justifie l'hypothèse selon laquelle le phénomène d'induction est dû à la présence d'individualités telles que les trous positifs et l'oxygène excédentaire.

V) Résumé et Conclusions

Le catalyseur étudié présente une activité considérable vis-à-vis de la réaction d'échange hydrogène-deutérium puisque la réaction effectuée à -78 °C est totale au bout de quelques dizaines de minutes.

Après une période d'induction intéressant un taux de transformation inférieur à IO % environ, la loi cinétique par rapport au temps est du premier ordre ainsi que le prévoyaient les calculs théoriques basés sur les hypothèses de BONHOEFFER-FARKAS et ELEY-RIDEAL. L'étude de la loi de variation de la vitesse initiale de la réaction avec la pression totale des réactifs conduit à préférer le mécanisme de BONHOEFFER-FARKAS. De plus, le

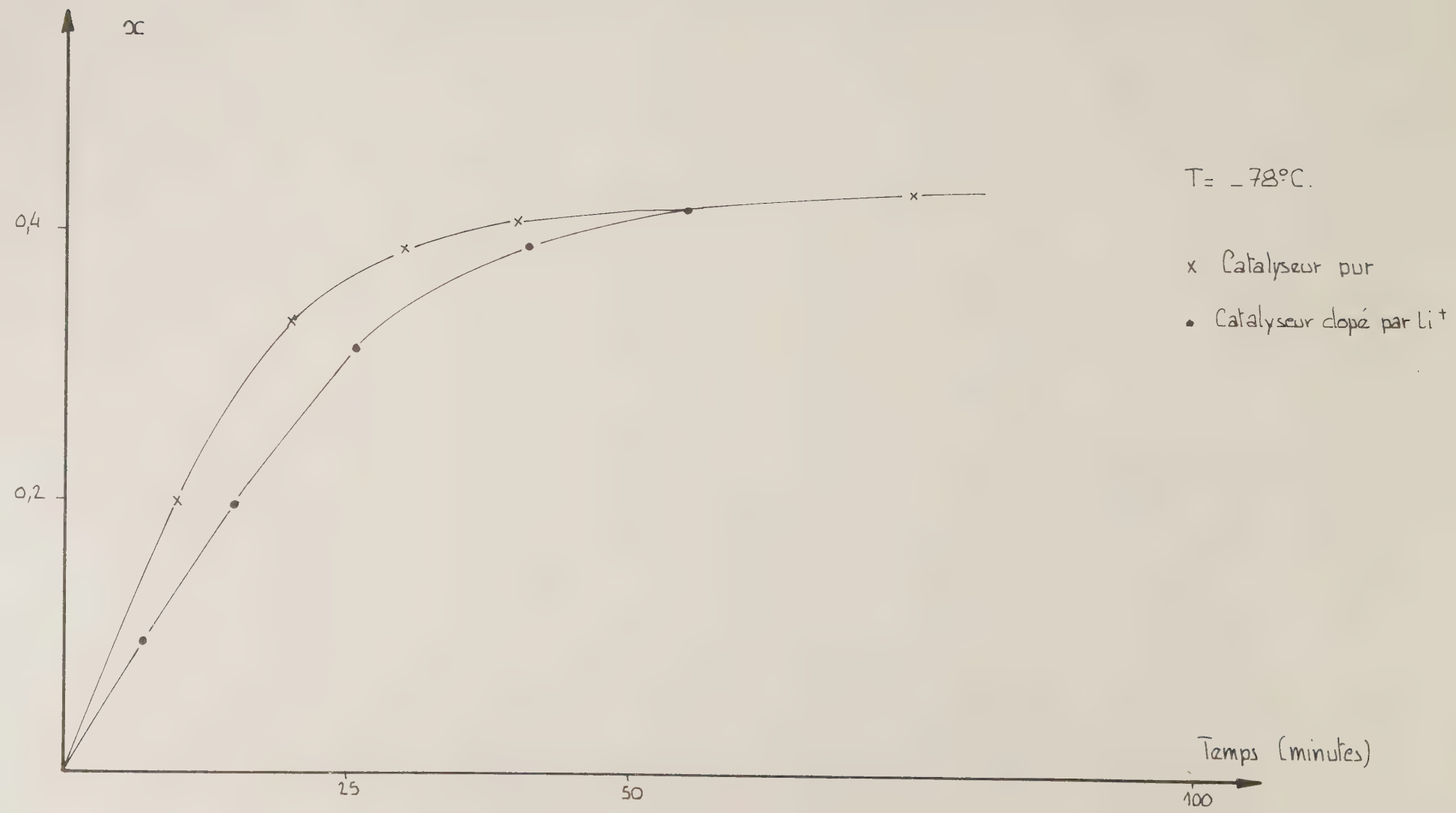
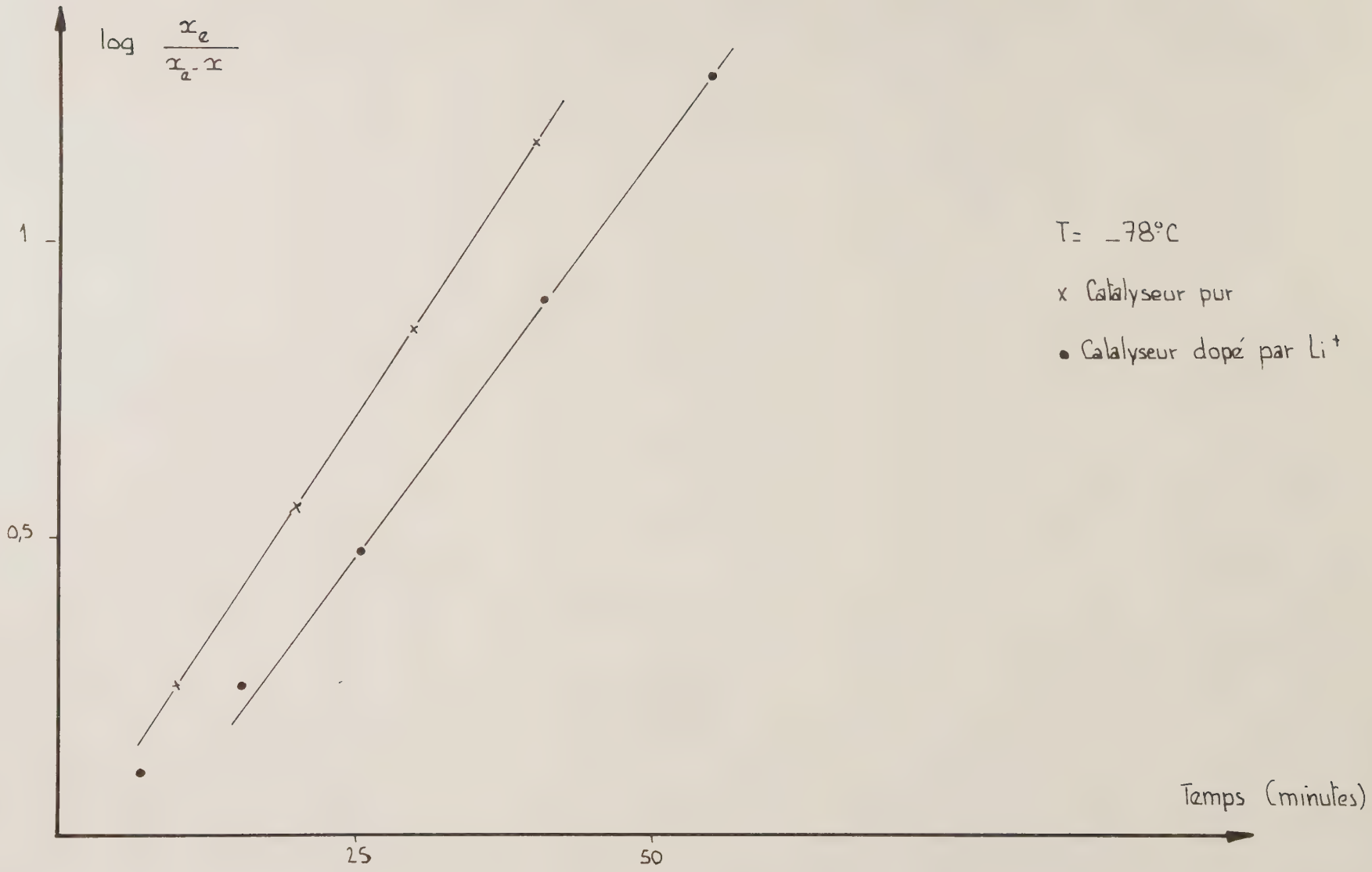

x
0,4
0,2
25
50
100
Temps (minutes)
T= -78°C.
x Catalyseur pur
• Catalyseur dopé par Li+

Fig. 18


log $\frac{x_e}{x_e - x}$
1
0,5
25
50
Temps (minutes)
T= -78°C
x Catalyseur pur
• Catalyseur dopé par Li^+

- Fig. 19 -

fait que l'adsorption physique de l'hydrogène à -78 °C soit pratiquement inexistante laisse penser que le mécanisme de ELEY-RIDEAL est inopérant à cette température.

L'étude de la réaction d'échange sur des surfaces partiellement couvertes par des gaz tels que l'oxygène et le gaz carbonique montre que les sites responsables de l'échange à -78 °C, donc les sites capables de chimisorber l'hydrogène, sont probablement certains cations superficiels de l'oxyde de nickel.

Cependant, tous les cations superficiels ne sont pas également actifs. Seuls, ceux qui sont capables de chimisorber irréversiblement le gaz carbonique peuvent être doués d'activité catalytique vis-à-vis de l'échange hydrogène-deutérium. L'étude de l'adsorption de l'hydrogène à -78 °C (Chapitre II) montre que la surface active représente environ I % de la surface totale de l'oxyde de nickel. La surface n'est donc pas énergétiquement uniforme.

Il a été montré que la période d'induction est due à la présence de trous positifs Ni^{3+} ou d'oxygène excédentaire. Tout traitement qui diminue ou augmente la concentration superficielle de ces espèces diminue ou augmente la période d'induction.

L'étude effectuée sur des catalyseurs dopés par le lithium n'apporte que peu de précision sur le mécanisme de l'échange, cependant cette étude confirme le fait que la période d'induction est liée à la présence d'oxygène excédentaire.

CHAPITRE IV

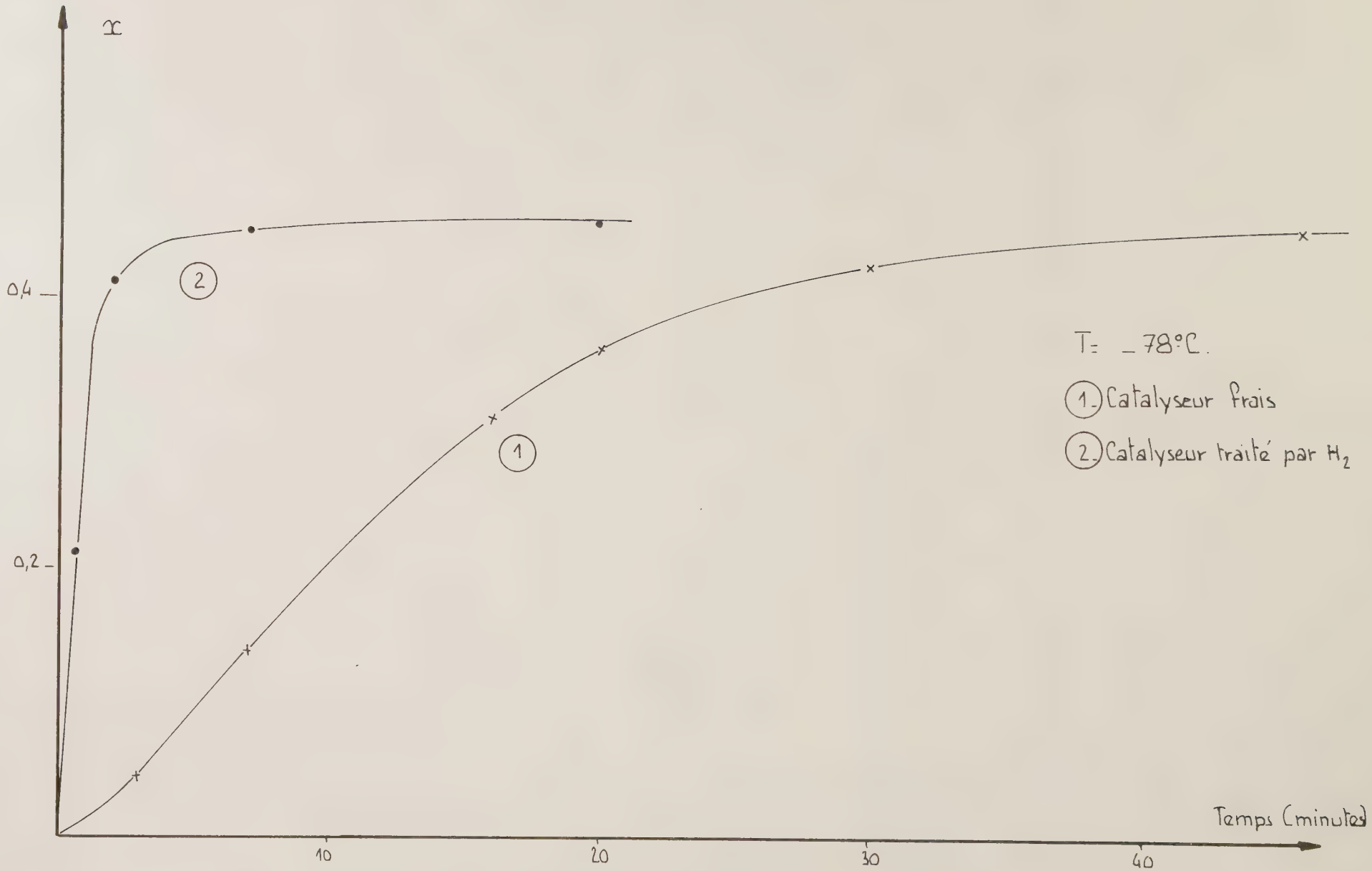
ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'ECHANGE HYDROGENE-DEUTERIUM

A -I96 °C

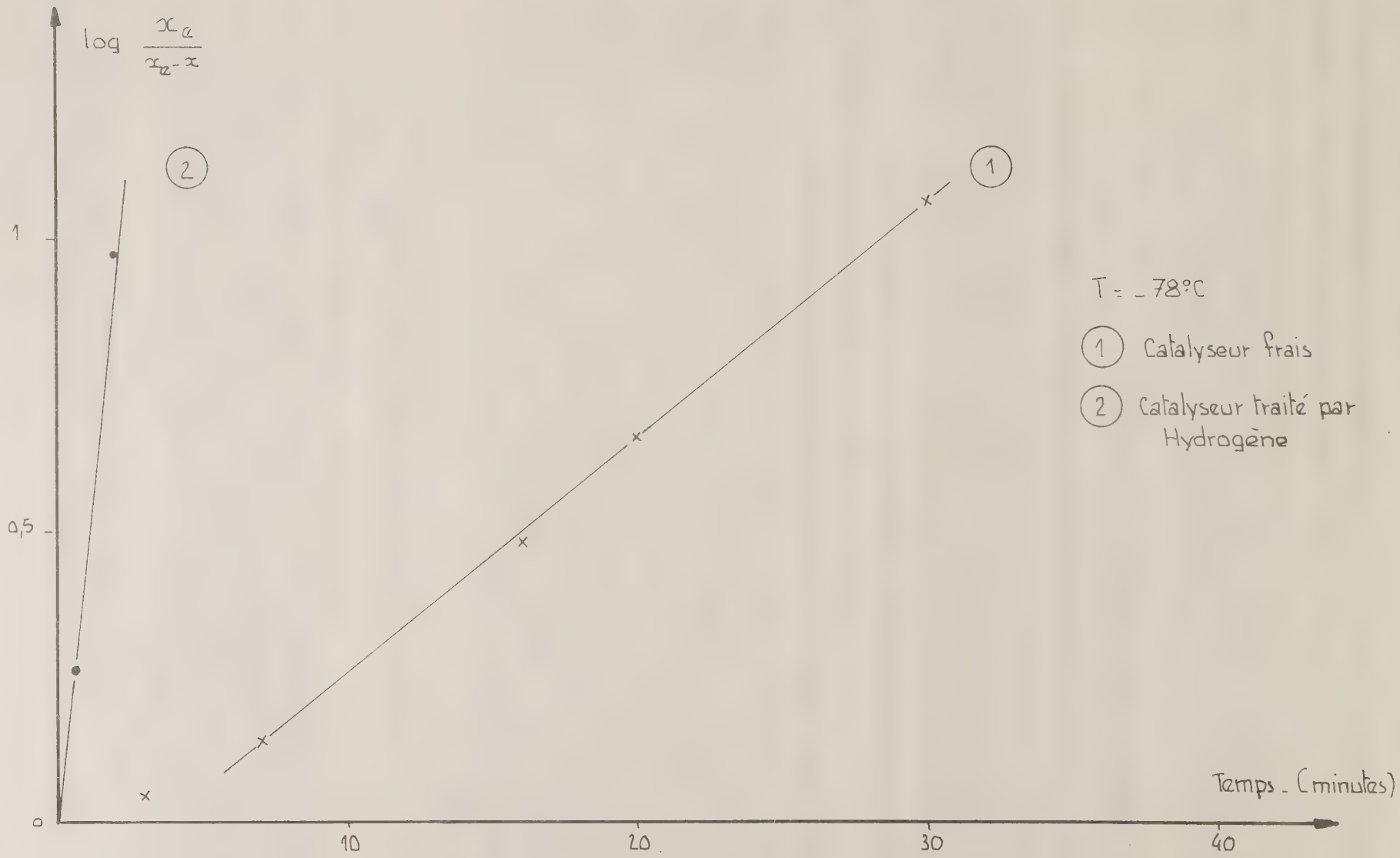
A - EXPERIENCES PRELIMINAIRES

L'échange H_2 - D_2 à -78 °C donne des résultats souvent peu reproductibles ; aussi nous avons cherché un traitement qui permettrait d'obtenir une surface d'activité stable. Après de nombreux essais infructueux nous avons réussi à mettre au point une méthode qui stabilise et qui accroît considérablement l'activité du catalyseur.

Le mélange réactionnel est introduit sur un échantillon d'oxyde de nickel à la température ambiante. Les réactifs sont évacués rapidement (deux minutes) au moyen de la pompe à palettes. Le réacteur est alors porté à la température de -78 °C au moyen d'un vase Dewar rempli du mélange acétone-carboglace. Un nouveau mélange réactionnel est introduit dans le réacteur et la vitesse de réaction mesurée. L'équilibre thermodynamique est alors très rapidement atteint (moins de quatre minutes) ainsi qu'en témoignent les figures 20 et 2I. La vitesse de l'échange H_2 - D_2 sur un catalyseur ainsi traité est I0 à I5 fois plus importante que sur un catalyseur non traité. De plus cette vitesse est difficile à mesurer avec précision à -78 °C parce que trop grande. Pour cette raison l'étude du catalyseur traité préalablement par le mélange réactionnel a été faite à la température de l'azote liquide. A notre connaissance, aucun traitement permettant


x
0,4
0,2
2
1
T = -78°C.
1 - Catalyseur frais
2 - Catalyseur traité par H_2
Temps (minutes)
10
20
30
40

- Fig. 20 -


log $\frac{x_e}{x_e - x}$
1
0,5
0
10
20
30
40
Temps - (minutes)
T = - 78°C
1 Catalyseur frais
2 Catalyseur traité par Hydrogène

- Fig. 21 -

d'obtenir un tel accroissement d'activité catalytique n'est signalé. Au contraire certains auteurs (27) (35) (I04) ont observé que la vitesse de la réaction d'échange H_2 - D_2 diminue si le catalyseur a adsorbé préalablement de l'hydrogène à une température plus grande que la température de l'échange H_2 - D_2.

B - ETUDE DU TRAITEMENT D'ACTIVATION

I) Normalisation du traitement d'activation

Le traitement par le mélange réactionnel à 25 °C avant la mesure de la vitesse de réaction à -I96 °C, entraînant des variations très importantes de l'activité catalytique, doit être parfaitement défini.

Après de nombreux essais, le traitement standard d'activation le plus efficace est le suivant :

Le mélange réactionnel H_2 + D_2 est admis à 25 °C sous une pression de 70 torr sur un échantillon d'oxyde de nickel fraîchement préparé à 250 °C. Après avoir été maintenu 30 minutes à 25 °C, le catalyseur est refroidi à -I96 °C par un bain d'azote liquide. Les gaz contenus dans le réacteur sont alors évacués rapidement au moyen de la pompe à palettes (deux minutes) et un nouveau mélange réactionnel est admis sur le catalyseur. La vitesse de réaction est mesurée par la méthode décrite au Chapitre III.

II) Etude du mécanisme de l'activation

Le traitement préalable du catalyseur par le mélange réactionnel doit provoquer une modification importante de la surface puisque le solide ainsi traité est environ vingt fois plus actif que le solide non traité. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette augmentation de l'activité catalytique :

- le traitement crée de nouveaux types de sites capables de chimisorber les isotopes de l'hydrogène et doués d'une grande

activité vis-à-vis de l'échange H_2 - D_2. Ces nouveaux sites pourraient être les atomes de nickel métallique.

- le nombre de sites actifs responsables de l'échange H_2 - D_2 est faible sur un échantillon non traité. Le traitement par le mélange H_2 - D_2 multiplie ces sites d'où un accroissement de l'activité catalytique.

- des atomes H et D restent fixés à la surface après le traitement et peuvent s'échanger rapidement avec les molécules du nouveau mélange réactionnel. Dans cette hypothèse, il faut supposer que l'étape lente du mécanisme de la réaction d'échange sur un solide non traité est l'adsorption dissociante des réactifs.

a) Nouveaux sites constitués par des atomes de nickel métallique

On sait depuis longtemps que les métaux, en particulier le nickel, sont de bons catalyseurs de l'échange isotopique H_2 - D_2 aux basses températures. ELEY et Coll. (2I), GOULD, BLEAKNEY (56) et BORESKOV (26) ont montré que des fils de nickel ou du nickel déposé sur support présentaient une activité importante vis-à-vis de l'échange H_2 - D_2 à -I96 °C. DAVIDOVA et KIPERMAN (I05) ont constaté que l'activité catalytique d'un échantillon d'oxyde de nickel est liée à son degré de réduction en nickel métallique. Or les catalyseurs utilisés dans ces travaux contiennent de faibles quantités de nickel métallique. La présence de ce nickel pourrait expliquer l'activité catalytique de nos échantillons. Il est important de connaître la part de ces atomes métalliques dans l'activité du catalyseur.

L'étude de l'adsorption d'hydrogène (Chapitre II) apporte une première indication ; le nickel métallique n'est pas entièrement responsable de la chimisorption de l'hydrogène à 25 °C et -78 °C. Cependant cette étude n'apporte pas de preuve sur la nature des sites actifs de l'échange H_2 - D_2.

Le traitement par le mélange réactionnel, bien qu'effectué à une température très inférieure à la température de

réduction de l'oxyde de nickel, peut accroître la teneur superficielle en nickel métallique. Nous avons étudié l'activité catalytique de différents échantillons d'oxyde de nickel dont la teneur en nickel métallique a été augmentée par diverses méthodes :

augmentation de la température de préparation sous vide
dopage par les ions gallium
réduction par l'hydrogène

I) Augmentation de la température de préparation sous vide

Les quantités de nickel métallique contenues dans des échantillons de NiO préparés sous vide augmentent notablement lorsque la température de préparation augmente (76). Le dosage du nickel a été fait par une méthode magnétique (9I). Les résultats sont contenus dans le tableau V :

TABLEAU V

Température de préparation	Concentrations en ppm Ni°	
	Echantillons de 275 mg de NiO	Echantillons de 9I mg de NiO
200 °C	I75	I50
250 °C	I90	760
300 °C	I750	4400

Dans la figure 22 sont portées les constantes de vitesse de l'échange H_2 - D_2 mesurées à -I96 °C en fonction de la température de préparation. L'activité croît I,6 fois entre 250 et 300 °C alors que la quantité de nickel augmente de 6 à 8 fois. L'activité catalytique n'est pas proportionnelle à la masse de nickel contenu dans les différents échantillons.

L'augmentation de la température d'élaboration

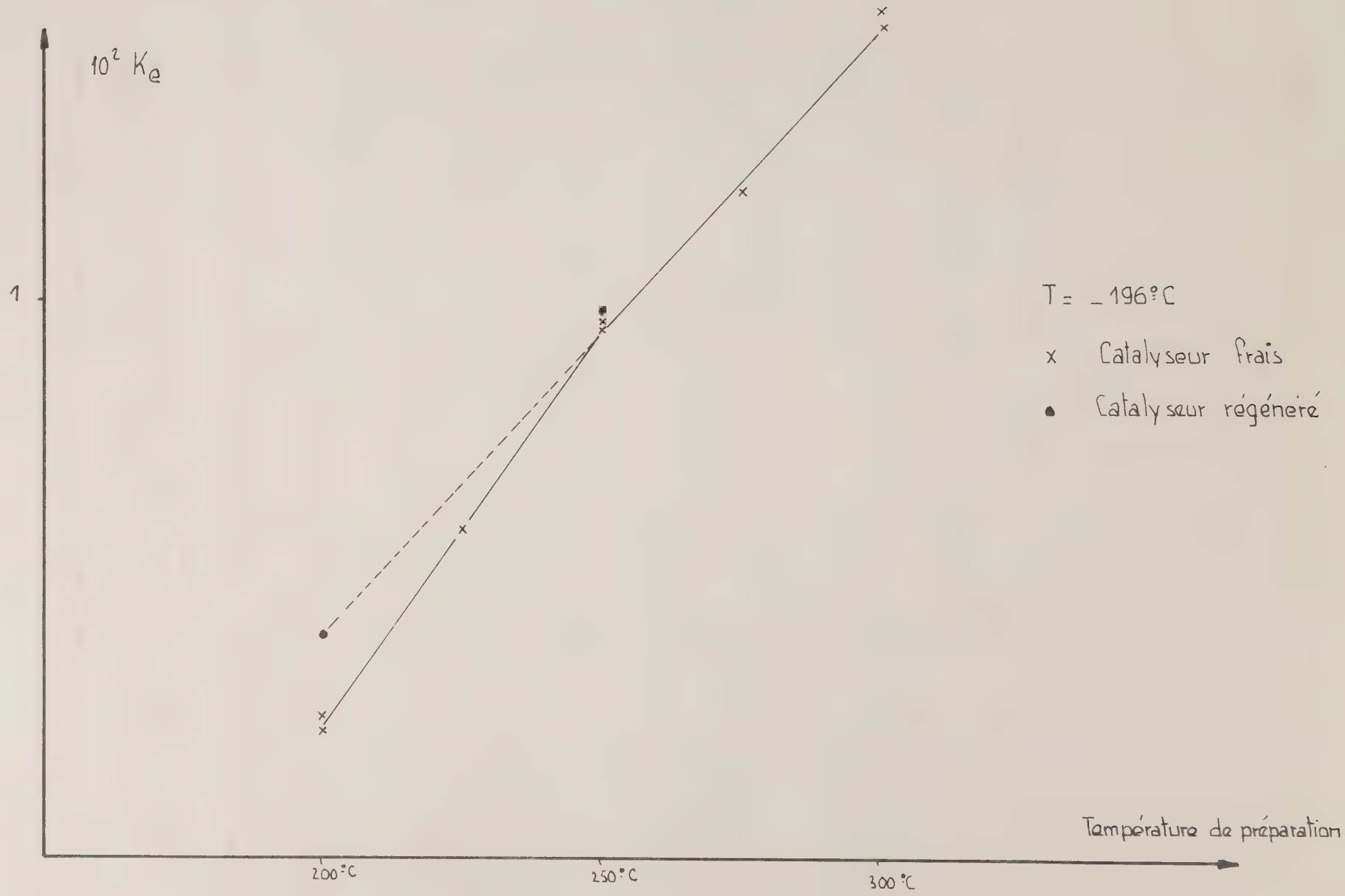

10^2 K_e
1
T = _196°C
x Catalyseur frais
• Catalyseur régénéré
Température de préparation
200°C
250°C
300°C

Fig. 22

a d'autres effets que d'accroître les teneurs en Ni°. En effet la position des ions à la surface du catalyseur est modifiée. A 200 °C, température inférieure à la température de TAMMAN de l'oxyde de nickel, les ions nickel n'ont pas subi une récession vers l'intérieur du réseau. A 250 °C et au-dessus les ions nickel acquièrent une certaine mobilité superficielle (I02) et subissent une recession vers l'intérieur. Les liaisons hydrogène-cations superficiels sont donc modifiées lorsque la température de préparation du catalyseur passe de 200 ° à 250 °C.

Des études microcalorimétriques ont montré que toute modification de la structure superficielle du solide résultant d'une température de préparation différente influe sur l'affinité de l'oxyde de nickel vis-à-vis de l'oxyde de carbone à 30 °C (I06).

L'étude de la réaction d'échange hydrogène-deutérium sur des catalyseurs préparés à différentes températures ne permet pas de préciser avec certitude la part des atomes de nickel métallique dans l'activité de l'oxyde de nickel.

2) Catalyseurs dopés au gallium

Les travaux de EL SHOBAKY (78) (I07) montrent qu'il est possible d'incorporer à basse température des ions gallium dans le réseau de l'oxyde de nickel. Cependant cette substitution est lente (24 heures) et son efficacité faible en raison du gros diamètre de l'ion gallium.

Ce dopage s'effectue suivant deux mécanismes ; une faible fraction des ions gallium s'incorpore suivant le mécanisme de VERWEY-DE BOER (I03) :

$$(Ni^{2+}_{I-n}\ \boxed{c}_n \oplus_{2n})\ (O^{2-}_{I}) + \frac{n}{2}\ Ga_2O_3 \longrightarrow (Ni^{2+}_{I-n}\ Ga^{3+}_{n} \oplus_n)\ (O^{2-}_{I+n}) + \frac{n}{4}\ O_{2(g)}$$

$\boxed{c}$ représente une lacune cationique non chargée

$\oplus$ représente un trou positif localisé sur un ion Ni^{++}

Le nombre de porteurs de charge Ni^{+++} varie. Cependant la conductivité électrique de NiO dépend plus de la mobili-

té des porteurs de charge que de leur nombre (89).

La plus grande partie des ions gallium se fixe suivant un mécanisme différent (78) :

$$(Ni_{I}^{2+})\ (O_{I}^{2-}) + \frac{n}{2}\ Ga_2O_3 \longrightarrow (Ni_{I-\frac{1}{2}n}^{2+}\ Ga_{n}^{3+}\ \boxed{c}_{\frac{1}{2}n})\ (O_{I+n}^{2-}) + \frac{n}{2}\ Ni^{\bullet} + \frac{n}{4}\ O_{2(g)}$$

Le nombre de porteurs de charge ne varie pas ; par contre il y a apparition de nickel métallique. Des mesures magnétiques (9I) et des analyses chimiques (IOI) ont montré que l'équation précédente représentait bien le mécanisme du dopage de l'oxyde de nickel par les ions gallium.

Si on admet que le nickel métallique est responsable de l'échange H_2 - D_2 à -I96 °C, un échantillon d'oxyde de nickel dopé par le gallium devrait présenter une activité catalytique plus importante qu'un échantillon d'oxyde pur. Or les activités des deux oxydes sont très voisines (figure 23) (I08). Il ne semble donc pas possible de relier la teneur de l'oxyde en nickel métallique et son aptitude à catalyser la réaction d'échange H_2 - D_2.

3) Réduction de l'oxyde de nickel

La réduction massique de l'oxyde de nickel par l'hydrogène commence vers IOO °C (I09) (II0) (III). Ceci est en accord avec les observations de CHARMANN, DELL et TEALE (82) qui trouvent que leurs échantillons de NiO noirs chauffés initialement à 550 °C deviennent de couleur jaune-vert en présence d'hydrogène à IOO °C.

Le chauffage modéré, au-delà de IOO °C, de l'oxyde de nickel dans l'hydrogène, entraîne la formation de nickel métallique qui se traduit par le noircissement du catalyseur.

Des échantillons d'oxyde de nickel pur ont été traités par l'hydrogène (P_{H2} = I20 torr) à des températures de 80 ° à 200 °C pendant des temps courts (5 minutes). La modification de surface spécifique due au traitement réducteur peut être supposée insignifiante. L'échantillon est ensuite évacué à 20 ° puis à

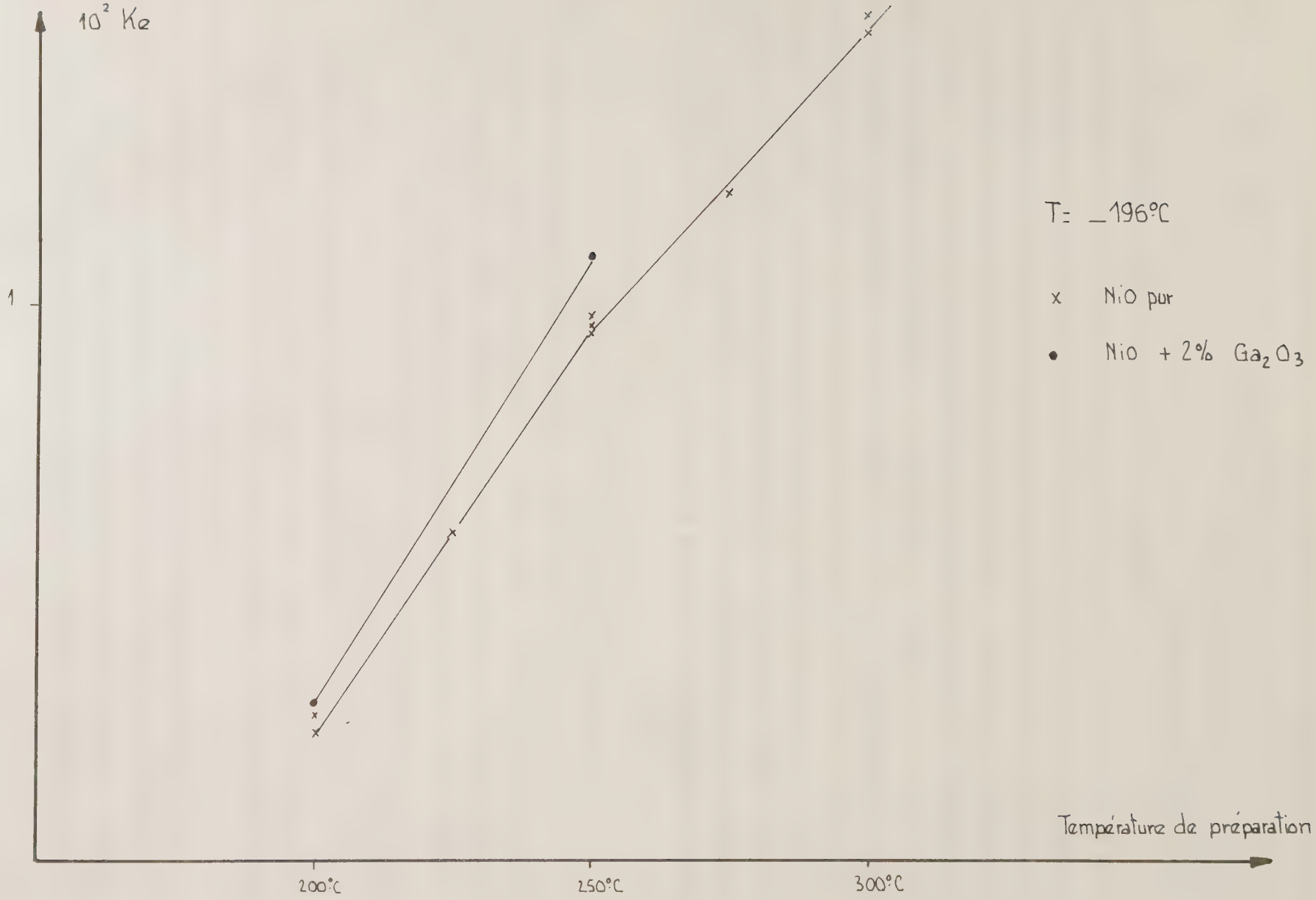

10^2 Ke
1
T= _196°C
x NiO pur
• NiO + 2% Ga_2O_3
Température de préparation
200°C
250°C
300°C

Fig. 23

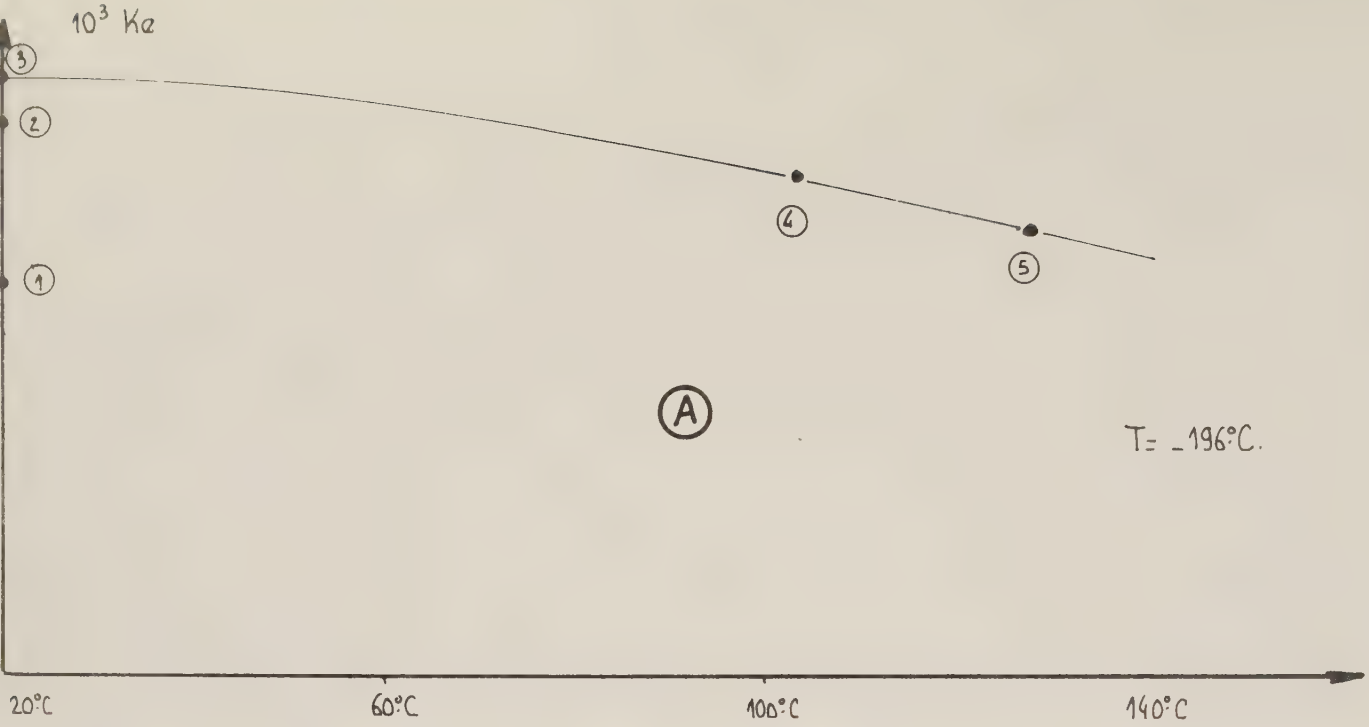
200 °C pendant I2 heures sous une pression de IO^{-6} torr, afin d'éliminer l'eau formée pendant la réduction. Le catalyseur est alors soumis au traitement standard par le mélange réactionnel.

Les courbes A et B de la figure 24 traduisent l'influence de la température du traitement réducteur sur l'activité vis-à-vis de l'échange H_2 - D_2 (I08). Les points I, 2, 3 de la courbe A correspondent à des échantillons ayant subi I, 2 et 3 traitements réducteurs à 20 °C suivis d'une évacuation à 200 °C. L'activité augmente après le premier traitement puis reste sensiblement constante. Cette augmentation ne semble pas due à l'influence du traitement réducteur, mais plutôt à un phénomène de régénération déjà rencontré dans l'étude de la réaction à -78 °C. En effet, si le traitement réducteur à 20 °C n'est pas suivi d'une évacuation à 200 °C, l'activité ne varie pas.

Les points 4 et 5 de la courbe A correspondent à des traitements réducteurs, effectués à des températures supérieures à IOO °C. L'activité catalytique décroît lorsque la température de réduction augmente, donc lorsque la quantité de nickel métallique augmente.

La courbe B concerne un échantillon de NiO frais. L'augmentation d'activité correspondant à la première partie de la courbe peut s'expliquer par la régénération du catalyseur à 200 °C. La diminution de l'activité lorsque la température de réduction dépasse 90 °C est probablement due à la réduction progressive du catalyseur.

Les deux courbes de la figure 24 montrent que plus l'oxyde de nickel est réduit, plus son activité est faible. Ce résultat est confirmé par l'expérience suivante : un échantillon d'oxyde de nickel a été traité par l'hydrogène à 200 °C pendant 24 heures puis évacué également à 200 °C. Cet échantillon est entièrement noir et présente un caractère fortement ferromagnétique. Il contient une forte quantité de nickel métallique. Il ne possède qu'une faible activité catalytique pour l'échange H_2 - D_2. L'activité rapportée au gramme est 4 fois plus faible (k_e = 0,223 mn^{-I} contre 0,965 mn^{-I} pour un catalyseur frais) (I08).


10³ Ke
3
2
1
4
5
A
T= _196°C.
20°C
60°C
100°C
140°C

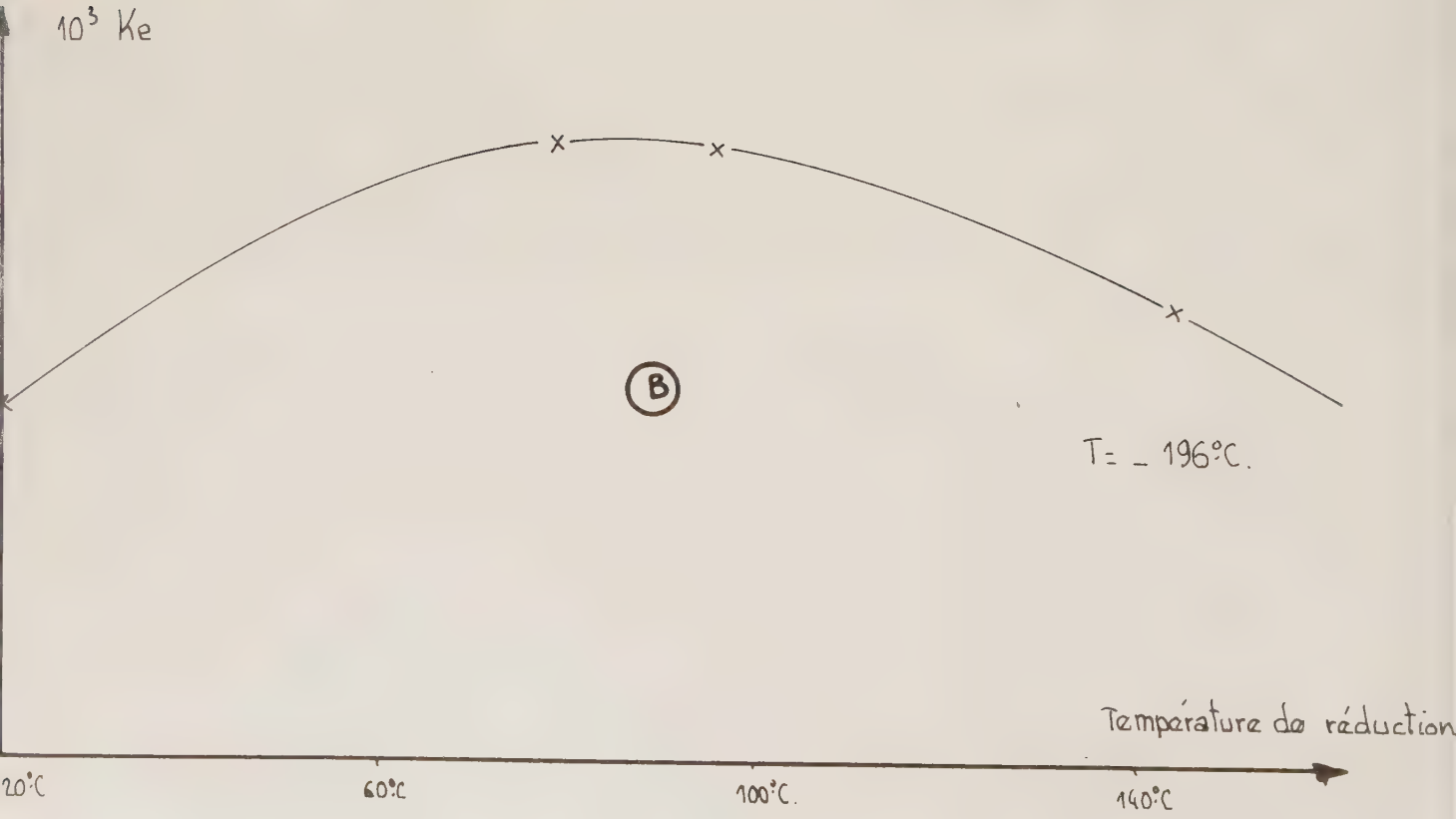

10³ Ke
B
T= _ 196°C.
Température de réduction
20°C
60°C
100°C.
140°C

Fig. 24

b) Interprétation du mécanisme d'activation

Nous avons montré que le nickel métallique présent dans nos échantillons n'est pas responsable de l'activité catalytique. Par contre le traitement à l'hydrogène à la température ambiante peut créer des sites nouveaux autres que Ni°. L'hydrogène agit sur les atomes excédentaires d'oxygène à 25 °C et -78 °C suivant le schéma suivant :

$$H_{2(g)} + Ni^{+++} + O^{-}_{(ads)} \longrightarrow Ni^{++} + H_2O_{(ads)}$$

Une évacuation du solide à température supérieure à 25 °C doit favoriser la désorption de $H_2O_{(ads)}$. Le tableau VI montre qu'au contraire, une augmentation de la température d'évacuation entraîne une diminution de l'activité catalytique. Un échantillon d'oxyde de nickel activé à 20 °C puis évacué à 200 °C possède une activité égale à un échantillon non activé.

TABLEAU VI

Echantillons	Activité catalytique mesurée à -196 °C en mn^{-1} m^{-2}
NiO non activé	$< 5 \quad 10^{-5}$
NiO activé 20 °C évacué 20 °C	$2,2 \quad 10^{-3}$
NiO activé 20 °C évacué 100 °C	$8 \quad 10^{-4}$
NiO activé 20 °C évacué 150 °C	$1 \quad 10^{-4}$
NiO activé 20 °C évacué 200 °C	$< 5 \quad 10^{-5}$

Ce phénomène ne peut s'expliquer que par la désorption d'espèces chimisorbées pendant l'activation à la température ambiante. Le fait que l'échange isotopique H_2 - D_2 est très rapide à 20 °C montre qu'il existe une chimisorption dissociante à cette température. Les atomes H et D peuvent rester sur la

surface après le traitement et s'échanger avec le nouveau mélange réactionnel. Ces atomes adsorbés sont liés assez fortement à la surface car ils ne sont pas désorbés par pompage à la température ambiante. Or les études de chimisorption de l'hydrogène (Chapitre II) ont montré qu'à cette température l'adsorption de H_2 est en grande partie réversible. Il en résulte que la quantité d'atomes H et D fixés pendant l'activation est faible et que la surface active de l'échantillon est une faible fraction de la surface totale.

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR ECHANTILLONS ACTIVES

I) Allure des courbes cinétiques

La figure 25 montre les variations de la fraction molaire x de l'hydrogène deutérié en fonction du temps. La transformée de la courbe de la figure 25 suivant une loi cinétique du premier ordre est une droite passant par l'origine (figure 26).

La période d'induction observée lors de l'échange à -78 °C sur des échantillons non traités par l'hydrogène a totalement disparu. L'échange hydrogène-deutérium suit une loi cinétique du premier ordre quel que soit le taux de transformation.

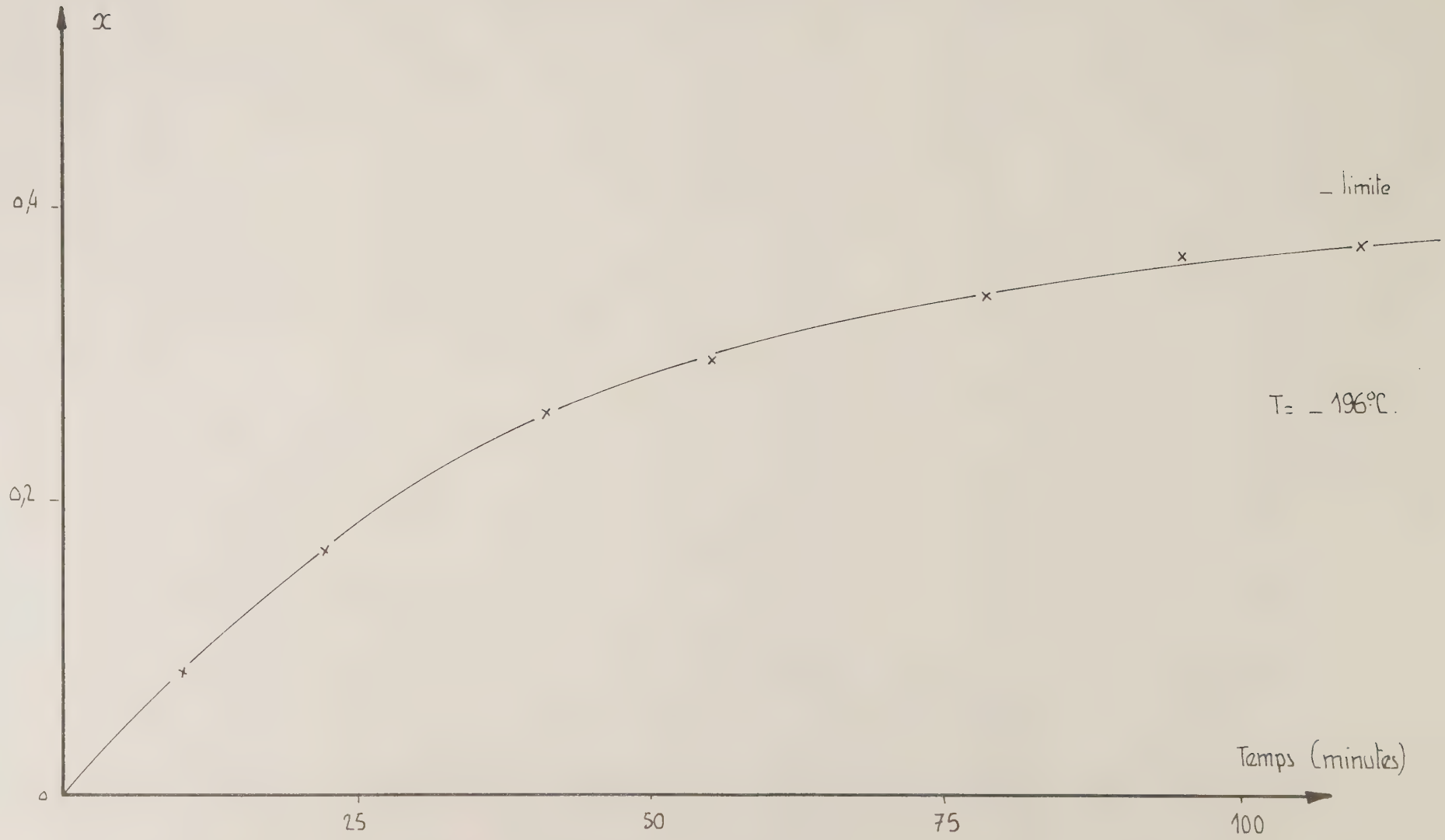
Il faut remarquer que les résultats relatifs à des surfaces activées par le mélange réactionnel sont très reproductibles. Les valeurs des vitesses mesurées dans des conditions identiques présentent des écarts inférieurs à ± 5 %.

L'étude de l'influence de la température et de la pression totale des réactifs sur la vitesse de l'échange a été réalisée sur trois échantillons différents :

Echantillon A : oxyde de nickel pur

Echantillon B : oxyde de nickel contenant IO atomes pour cent de lithium

Echantillon C : oxyde de nickel contenant 2 atomes pour cent de lithium



- Fig. 25 -

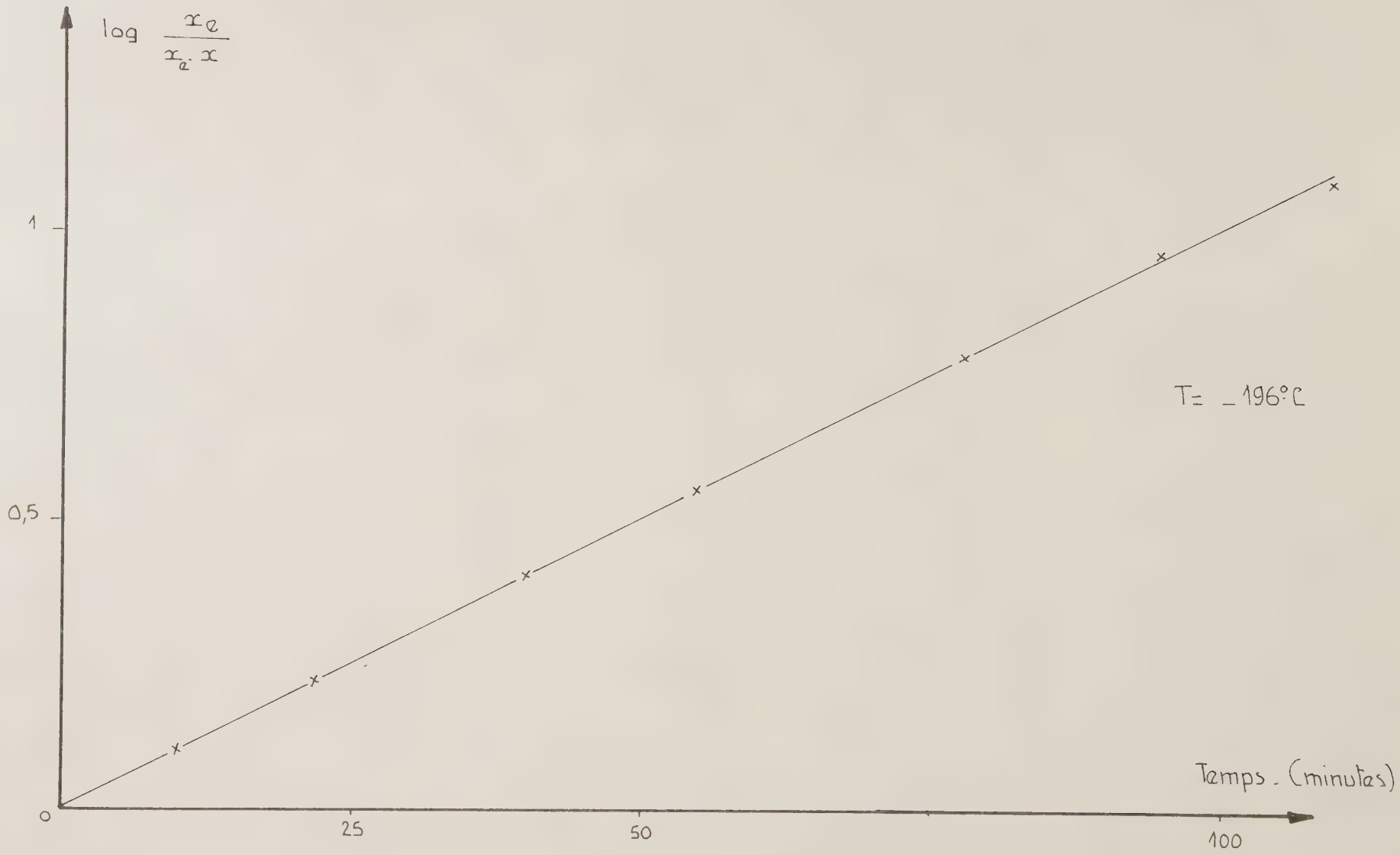


Fig 26

II) Influence de la température

Une faible augmentation de la température de réaction provoque une variation importante de la vitesse de l'échange. Pour cette raison, l'énergie apparente d'activation a été calculée à partir de résultats à trois températures assez proches : -I96 °C (azote liquide), -I83 °C (oxygène liquide) et un mélange d'oxygène et d'azote liquide pour des températures intermédiaires. La mesure précise des températures est effectuée au moyen d'un thermomètre à oxygène.

Les résultats obtenus sur les échantillons A (figure 27), B (figure 28) et C (figure 29) sont consignés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Poids de l'échantillon $Ni(OH)_2$ non décomposé : 200 mg Pression totale des réactifs : 70 torr			
Echantillon	Température °C	Pente transformée mn^{-I}	Constante vitesse mn^{-I} m^{-2}
A (S = I56 m^2/g)	-I96	2,5 IO^{-2}	2,25 IO^{-3}
	-I87,5	4,8 IO^{-2}	4,30 IO^{-3}
	-I83	6,45 IO^{-2}	5,70 IO^{-3}
B (S = I76 m^2/g)	-I96	3,2 IO^{-2}	2,55 IO^{-3}
	-I90	4,85 IO^{-2}	3,85 IO^{-3}
	-I83	7,9 IO^{-2}	6,25 IO^{-3}
C (S = I68 m^2/g)	-I96	3,0 IO^{-2}	2,5 IO^{-3}
	-I89	4,85 IO^{-2}	4,06 IO^{-3}
	-I83	7,5 IO^{-2}	6,25 IO^{-3}

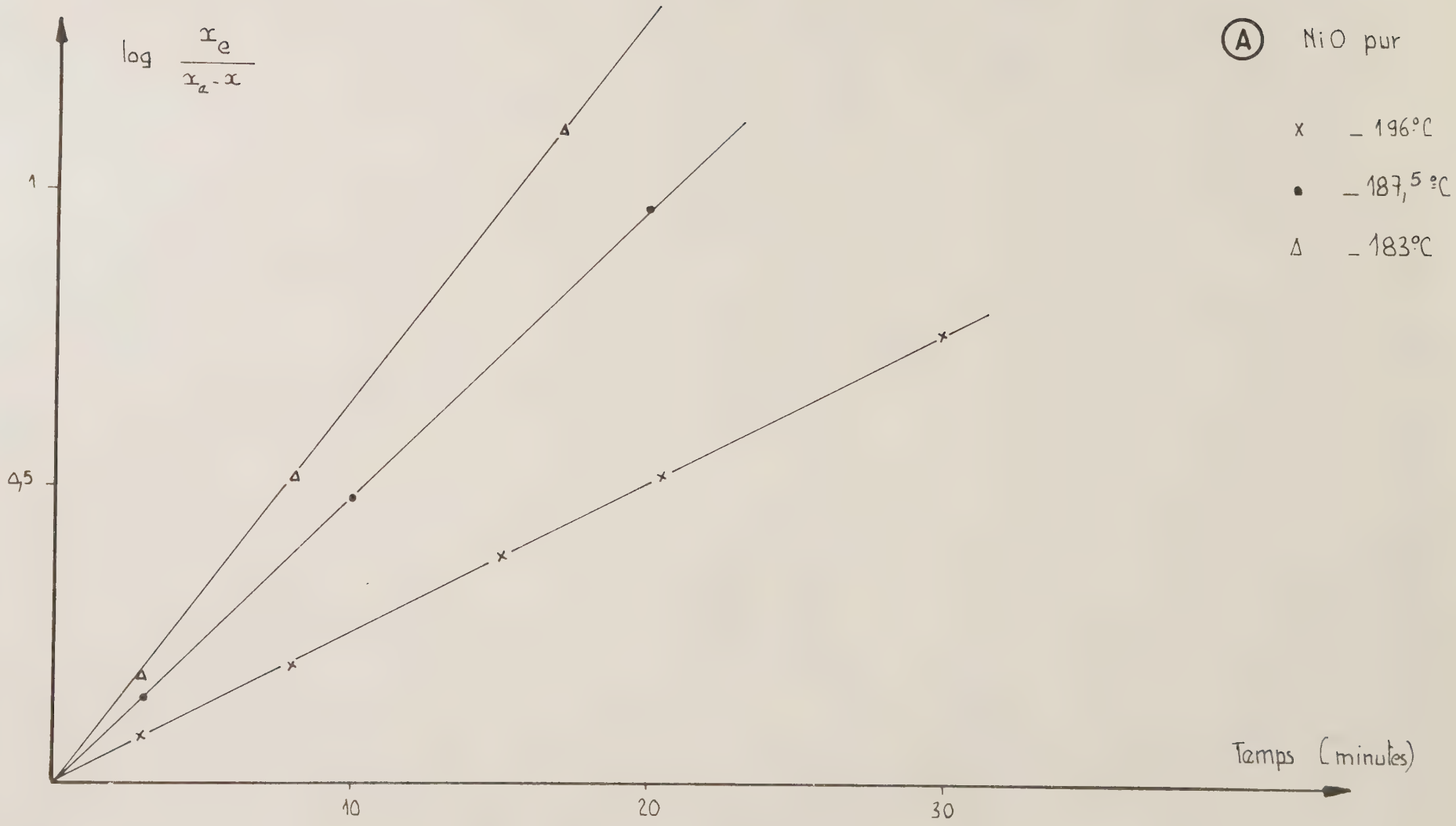

log $\frac{x_e}{x_a - x}$
1
0,5
10
20
30
Temps (minutes)
A NiO pur
x _ 196°C
• _ 187,5 °C
Δ _ 183°C

Fig. 27

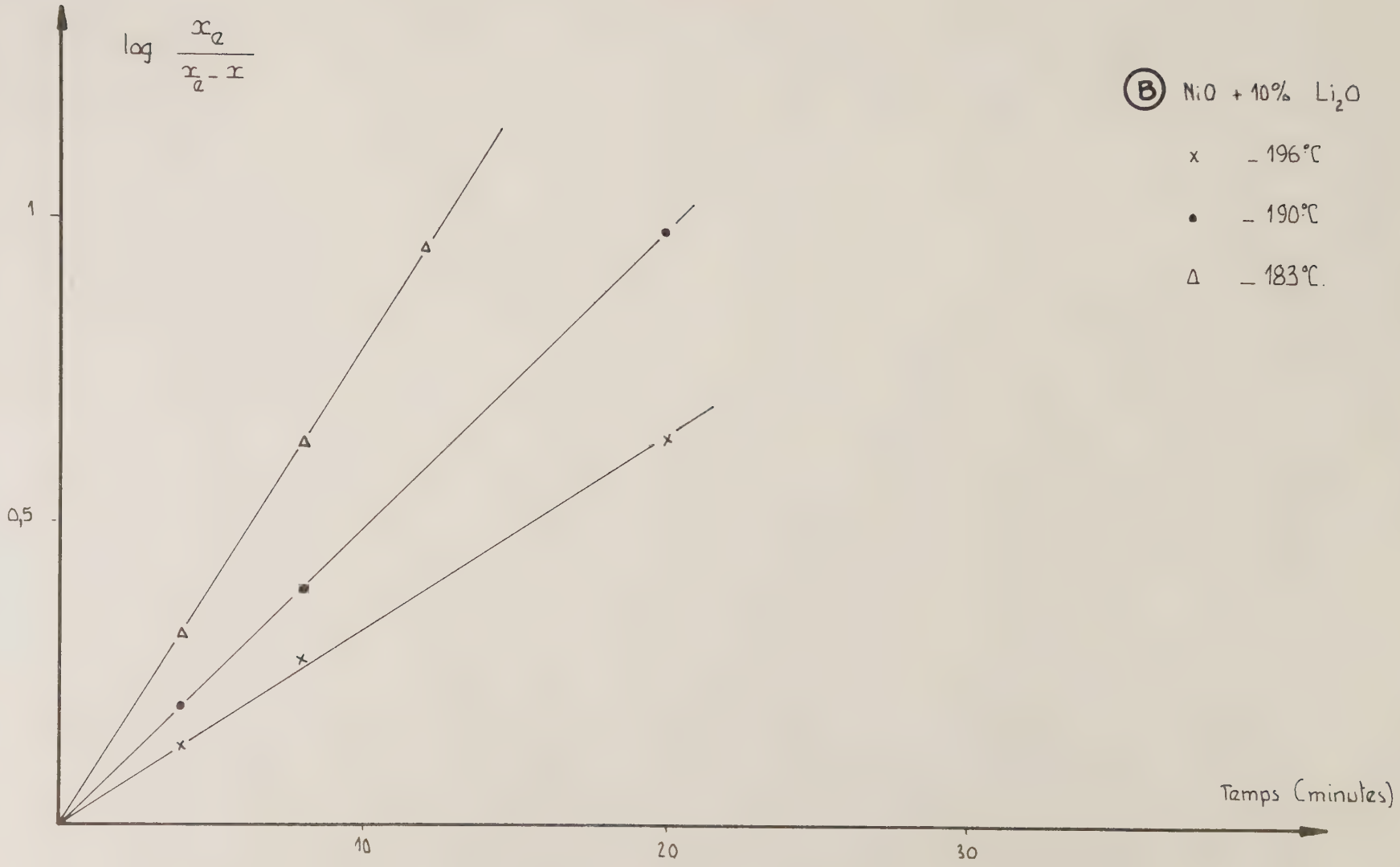

log $\frac{x_e}{x_e - x}$
1
0,5
10
20
30
Temps (minutes)
B NiO + 10% Li_2O
x _ 196°C
• _ 190°C
Δ _ 183°C.

Fig 28

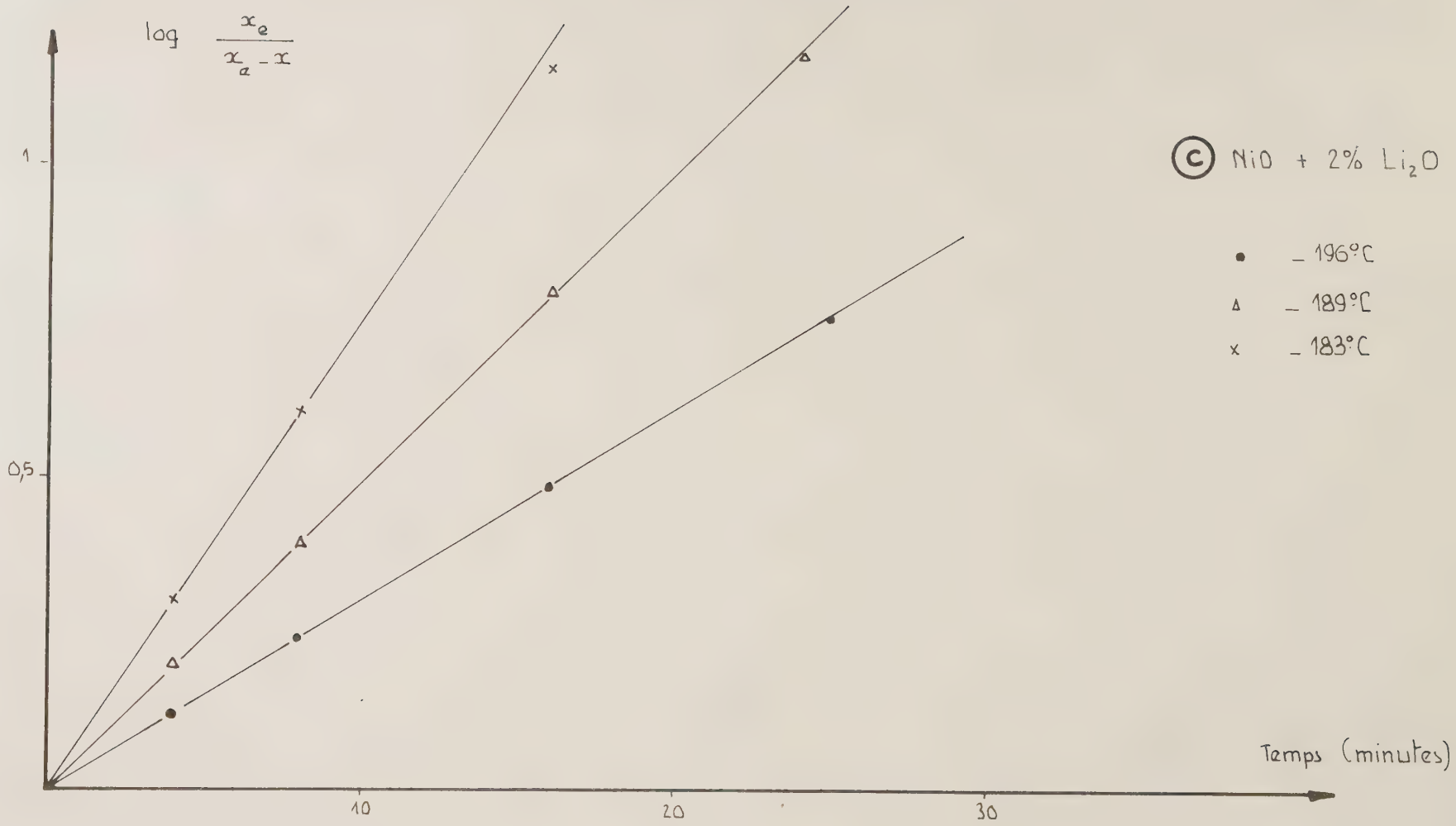

log $\frac{x_e}{x_a - x}$
1
0,5
10
20
30
Temps (minutes)
(c) NiO + 2% Li_2O
● _ 196°C
Δ _ 189°C
x _ 183°C

Fig 29

L'énergie apparente d'activation a été déterminée en portant les valeurs des constantes de vitesse dans un diagramme d'Arrhénius (figure 30).

Le tableau VIII rassemble les valeurs des énergies d'activation pour les différents échantillons. Cette énergie est très voisine pour les trois échantillons et peut être prise égale à I,0 ± 0,2 kcal/mole.

Les facteurs préexponentiels des catalyseurs dopés sont très légèrement supérieurs au facteur préexponentiel de l'oxyde de nickel pur. Cependant les différences sont trop faibles pour qu'une conclusion puisse être déduite des résultats expérimentaux.

TABLEAU VIII

Echantillon	Energie d'activation
A	0,98 ± 0,2 kcal/mole
B	0,99 ± 0,2 kcal/mole
C	I,00 ± 0,2 kcal/mole

III) Influence de la pression totale des réactifs

De même que lors de l'étude cinétique à -78 °C, la pression totale des réactifs exerce une influence sur la vitesse initiale de la réaction mesurée à -I96 °C.

$$v_o = Sk_e P x_e$$

A -I96 °C x_e vaut 0,4II (56)

L'influence de la pression a été étudiée sur les échantillons A (oxyde de nickel pur) et B (oxyde de nickel contenant IO atomes pour cent de lithium).

Les figures 3I et 32 montrent les transformées selon une loi du premier ordre par rapport au temps des courbes

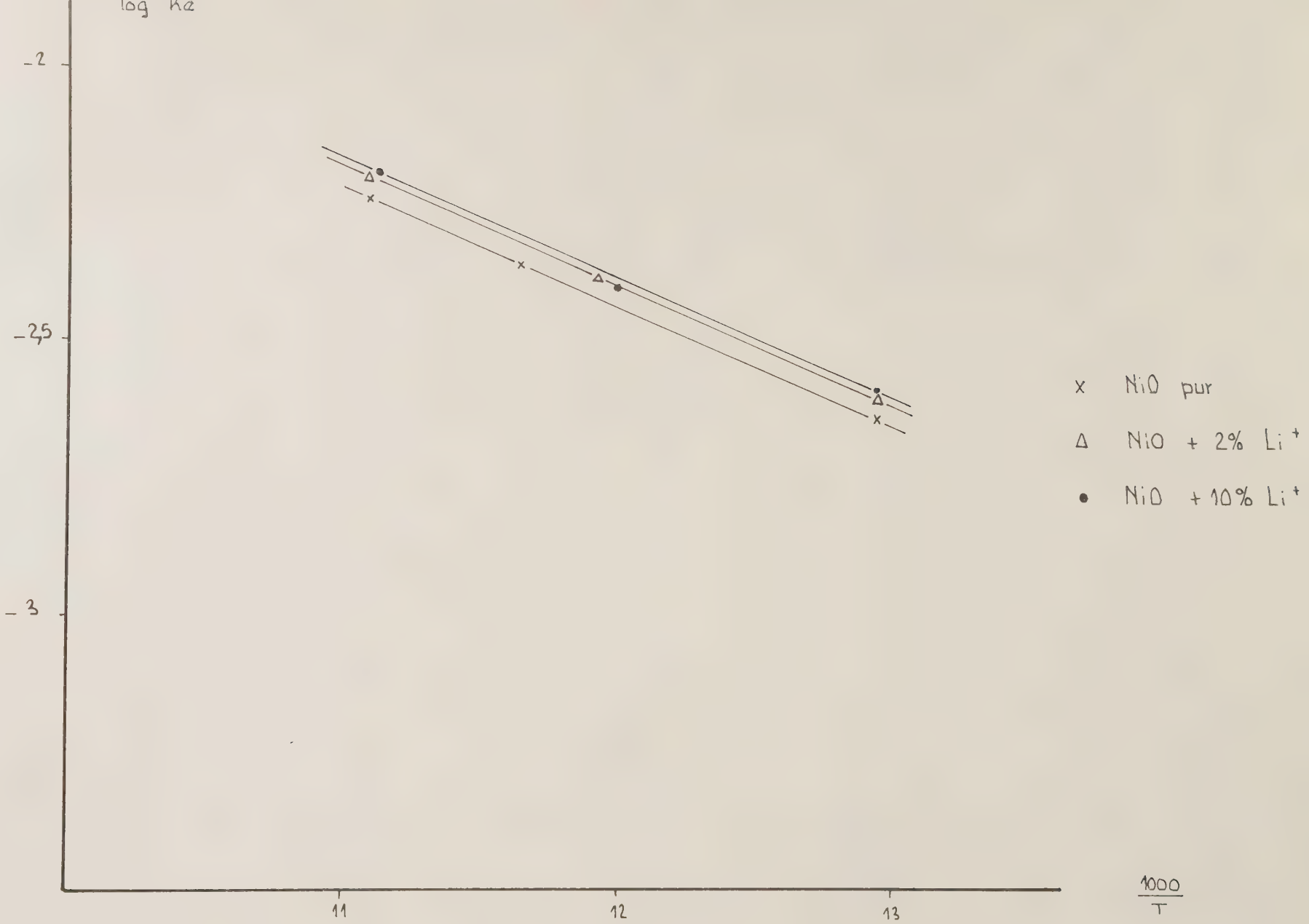
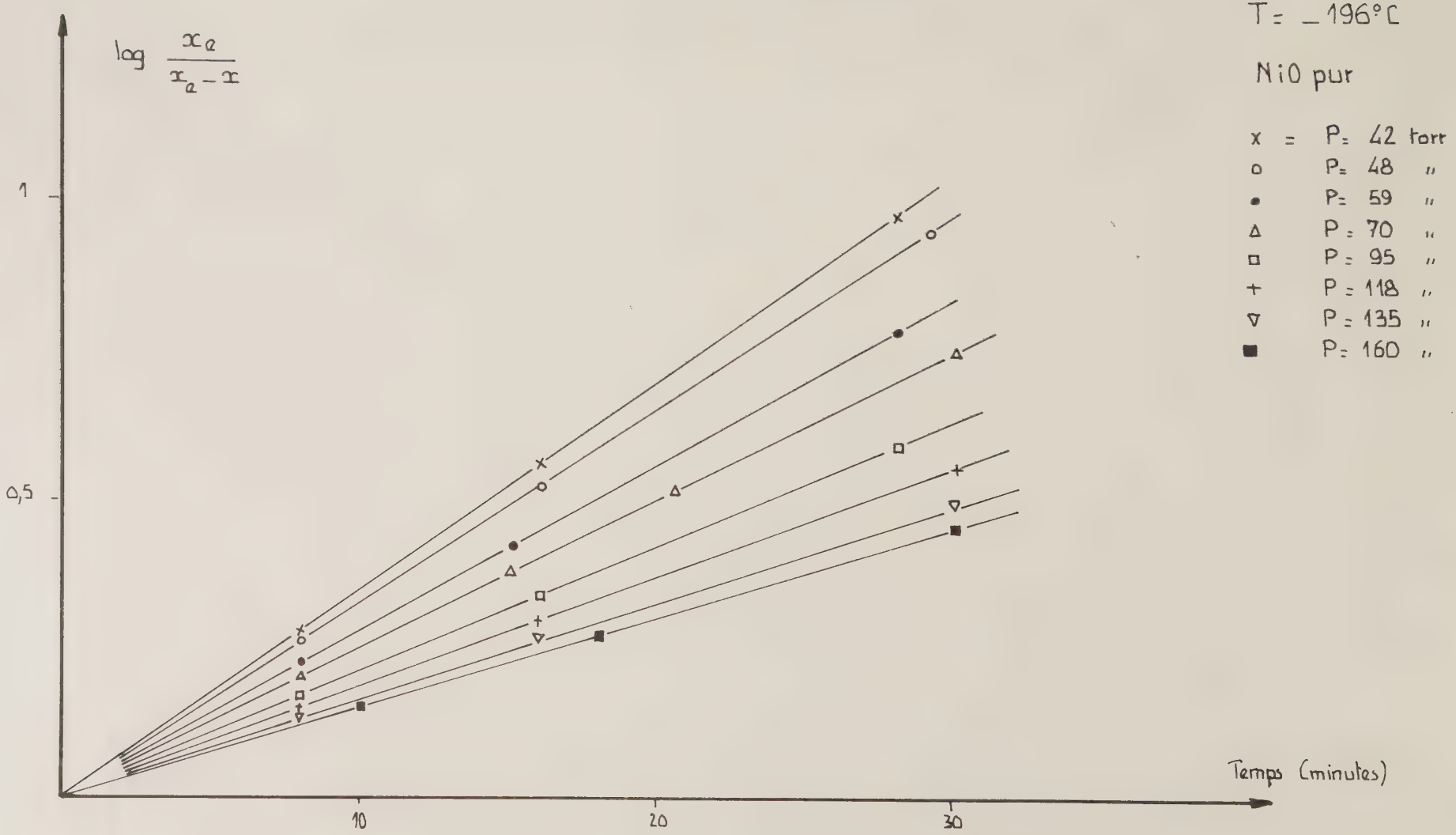


Fig. 30


log $\frac{x_e}{x_e - x}$
1
0,5
10
20
30
Temps (minutes)
T = _196°C
NiO pur
x = P = 42 torr
o P = 48 "
• P = 59 "
Δ P = 70 "
□ P = 95 "
+ P = 118 "
∇ P = 135 "
■ P = 160 "

_ Fig. 31 _

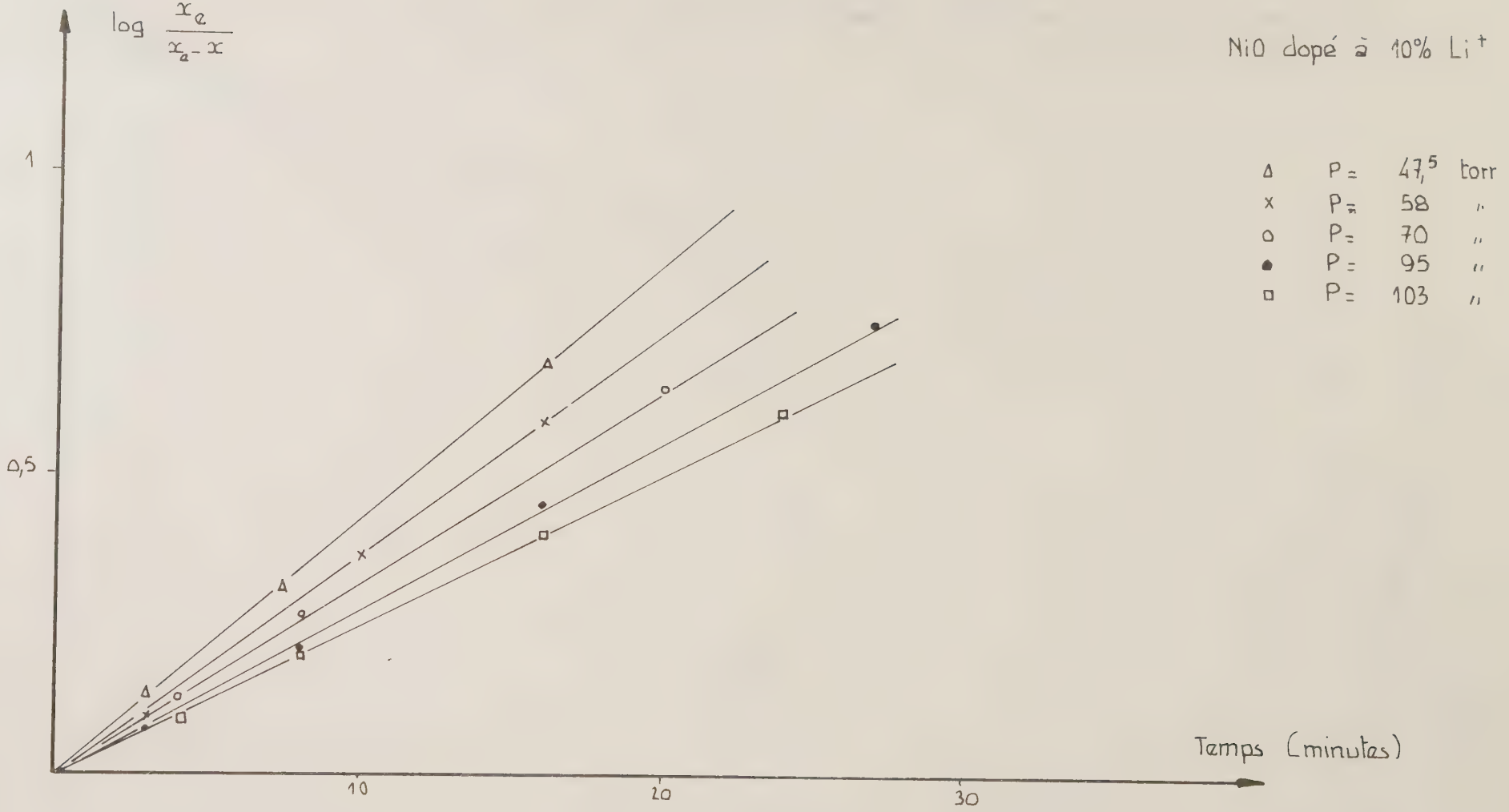

log $\frac{x_e}{x_a - x}$
1
0,5
10
20
30
Temps (minutes)
T = -196°C
NiO dopé à 10% Li^+
Δ P = 47,5 torr
x P = 58 "
o P = 70 "
● P = 95 "
□ P = 103 "

Fig. 32

cinétiques obtenues à différentes pressions. Le tableau IX résume les valeurs numériques de la constante de vitesse k_e et de la vitesse initiale de la réaction pour différentes pressions.

TABLEAU IX

Poids de l'échantillon $Ni(OH)_2$ non décomposé		200 mg	
Température de réaction		-I96 °C	
Echantillon	Pression torr	IO^3 k_e $mn^{-I}m^{-2}$	v_o torr mn^{-I}
A			
	42	3,I	I,37
	48	2,9	I,465
	59	2,5	I,52
	70	2,25	I,66
	95	I,85	I,85
	II8	I,63	2,02
	I35	I,5	2,I3
	I60	I,35	2,27
B			
	47,5	3,3	I,77
	58	2,85	I,87
	70	2,55	2,03
	95	2,I5	2,3I
	I03	2,0	2,34

La figure 33 traduit les variations de la vitesse initiale de réaction sur un échantillon de NiO pur (courbe A) et sur celui dopé à IO % par le lithium (courbe B) en fonction de la pression des réactifs.

En comparant les figures I3 et 33, il apparaît que la vitesse initiale de réaction à -I96 °C augmente moins vite avec la pression que la vitesse initiale mesurée à -78 °C. L'influence de la pression sur l'échange H_2 - D_2 est donc moins grande à -I96 °C qu'à -78 °C. Les mécanismes de réaction doivent être

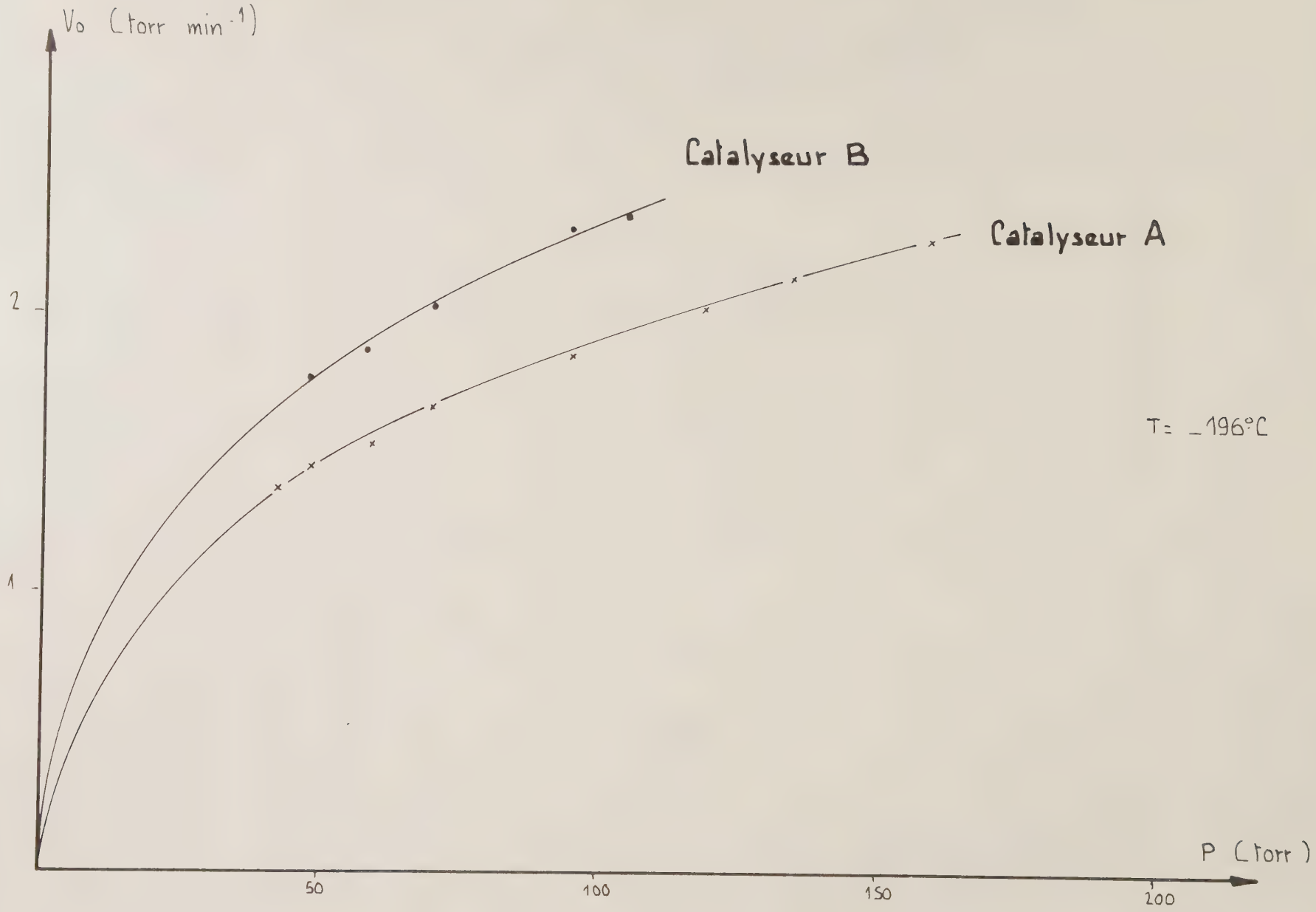

Vo (torr min-1)
Catalyseur B
Catalyseur A
2
1
T= -196°C
P (torr)
50
100
150
200

Fig. 33

différents aux deux températures.

Si on admet le mécanisme de BONHOEFFER-FARKAS, les espèces chimisorbées H et D initialement formées au cours de l'activation et qui sont peu nombreuses sont consommées rapidement et la vitesse de réaction doit décroître brusquement lorsque tous les atomes H et D ont disparu. De plus, dans ce mécanisme, l'étape la plus lente n'est pas l'adsorption des réactifs et un traitement par le mélange réactionnel ne doit pas entraîner une augmentation de l'activité catalytique. Le mécanisme de BONHOEFFER-FARKAS ne permet donc pas d'expliquer les faits expérimentaux.

Par contre, dans le mécanisme de ELEY-RIDEAL schématisé par les équations (I4) (I5) les espèces chimisorbées H et D sont régénérées au cours de la réaction :

$$SH + D_2 \rightleftharpoons SD + HD \qquad (I4)$$

$$SD + H_2 \rightleftharpoons SH + HD \qquad (I5)$$

Toute action modifiant la teneur en atomes chimisorbés H et D entraînera des variations de la vitesse de l'échange H_2 - D_2. Le traitement d'activation ayant pour effet d'augmenter les teneurs superficielles en atomes H et D, la réaction d'échange H_2 - D_2 doit être plus rapide, ce qui est constaté expérimentalement.

Il est probable qu'à la température de l'azote liquide, les atomes chimisorbés réagissent non pas avec les molécules de la phase gazeuse mais avec les molécules adsorbées physiquement dont la concentration superficielle est relativement élevée.

Les calculs théoriques (Chapitre III) ont montré que nous pouvons utiliser dans ce cas l'équation :

$$v = k'' \, \theta_H \, \theta_{H2} (x_e - x) \qquad (22)$$

θ_H représente le recouvrement en atomes H et D

θ_{H2} représente le recouvrement en molécules H_2, HD et D_2 adsorbées physiquement

θ_H ne varie pas au cours d'une expérience, en effet θ_H est fixé par les conditions du traitement d'activation : température et pression. θ_{H2}, le recouvrement de la surface par l'adsorption physique a été déterminé au Chapitre II.

La vitesse initiale de réaction peut s'écrire :

$$v_o = k'' \theta_H \theta_{H2} x_e \qquad (26)$$

La vitesse initiale de réaction doit donc être proportionnelle à la quantité d'espèces H_2, HD et D_2 adsorbées physiquement.

Le tableau X rassemble les valeurs de la vitesse initiale et des volumes d'hydrogène adsorbé à -I96 °C (valeurs tirées de la figure 8) pour différentes pressions.

TABLEAU X

P en torr	v_o en torr mn^{-I}	Volume H_2 adsorbé -I96 °C en IO^{-2} cm^3/m^2
42	I,37	4,0
48	I,465	4,3
59	I,52	4,6
70	I,66	4,9
95	I,85	5,5
II8	2,02	6,0
I35	2,I3	6,3
I60	2,27	6,8

La figure 34 traduit les variations de vitesse initiale pour une certaine pression en fonction du volume d'hydrogène adsorbé à -I96 °C pour la même pression (valeurs entre parenthèses). La relation 26 est ainsi bien vérifiée dans le domaine de pression où la réaction d'échange a été étudiée.

L'hypothèse adoptée, c'est-à-dire, réaction

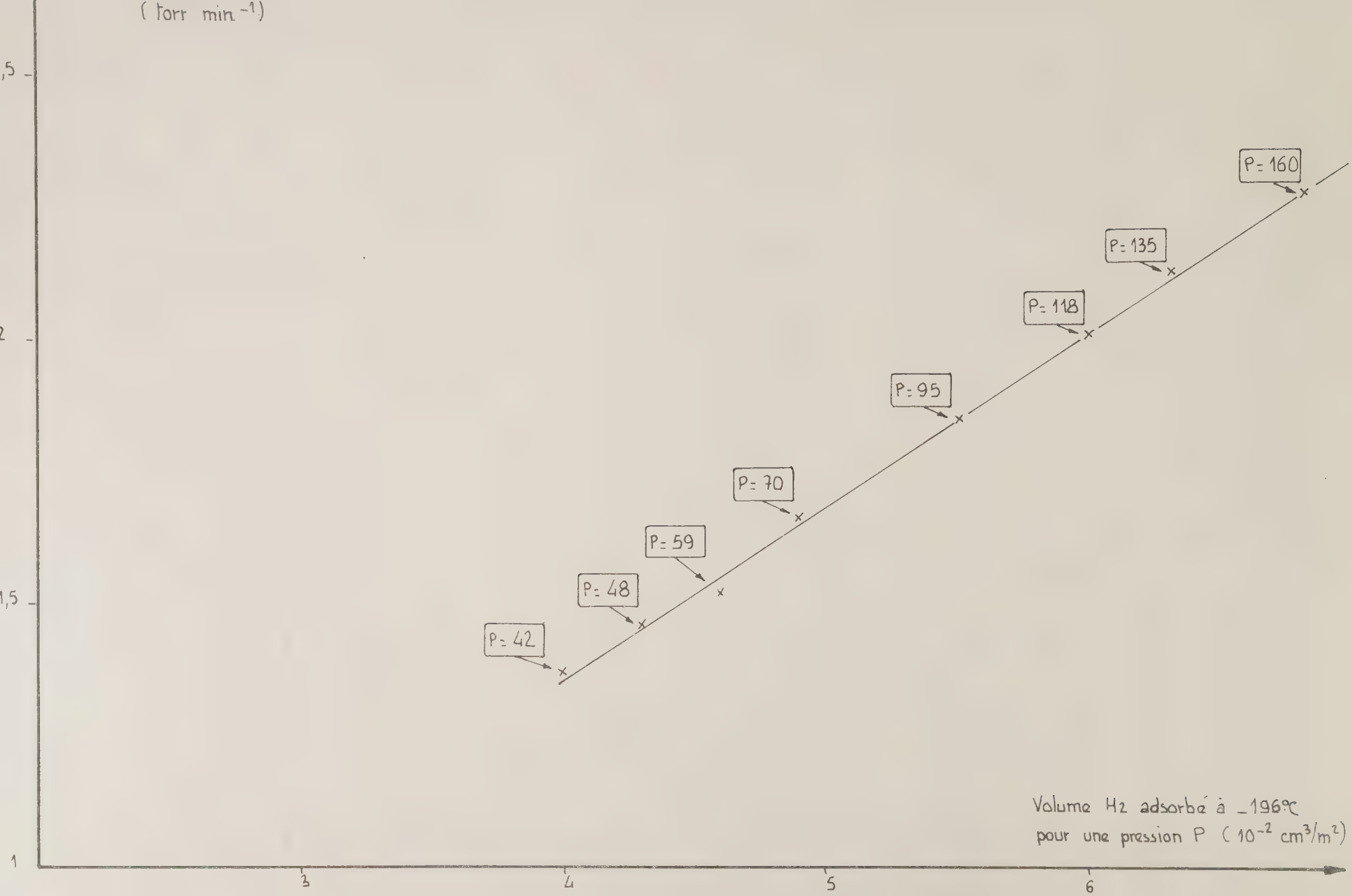

(torr min -1)
,5
2
1,5
1
P= 42
P= 48
P= 59
P= 70
P= 95
P= 118
P= 135
P= 160
3
4
5
6
Volume H2 adsorbé à -196°C
pour une pression P (10-2 cm3/m2)

Fig. 34

entre un atome H et D chimisorbé pendant le traitement d'activation et une molécule adsorbée physiquement, explique bien tous les faits expérimentaux.

D - RESUME ET CONCLUSIONS

Sur un échantillon d'oxyde de nickel fraîchement préparé, la vitesse de l'échange hydrogène-deutérium mesurée à -196 °C est très faible. Un échantillon d'oxyde de nickel soumis à l'action des réactifs à la température ambiante puis évacué rapidement à cette même température possède une activité catalytique bien supérieure.

Plusieurs hypothèses ont été envisagées pour expliquer la modification importante de la surface catalytique pendant ce traitement préalable. En particulier le rôle du nickel métallique a été étudié. En effet, les échantillons d'oxyde de nickel contiennent de faibles proportions de nickel métallique ($3,3\ 10^{-4}$ atome gramme Ni par mole de NiO). La teneur de nos échantillons en nickel métallique a été augmentée artificiellement par trois méthodes :

augmentation de la température de préparation des catalyseurs,

dopage par les ions gallium,

réduction par l'hydrogène.

Dans ces trois cas l'activité catalytique n'est pas augmentée lorsque s'accroît la teneur en nickel métallique. Au contraire il semble que l'activité diminue lorsque la teneur en Ni° s'accroît d'une manière importante (réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène). Les atomes de nickel se forment vraisemblablement au détriment des sites actifs. Ces sites sont probablement certains cations du réseau de l'oxyde de nickel. Cette hypothèse est en accord avec les résultats expérimentaux de l'étude de l'échange à -78 °C (Chapitre III) et de l'étude de la chimisorption de l'hydrogène par l'oxyde de nickel (Chapitre II).

Afin d'expliquer le phénomène d'activation par

le mélange réactionnel ainsi que les résultats expérimentaux de l'étude cinétique de l'échange à -I96 °C, une hypothèse a été proposée : pendant le traitement préalable à la température ambiante une fraction des réactifs est chimisorbée à l'état d'atomes sous une forme irréversible. Ces atomes peuvent initier l'échange H_2 - D_2 à -I96 °C par un mécanisme de réaction en chaînes d'un type ELEY-RIDEAL.

Suivant la température de réaction, le mécanisme de l'échange n'est pas le même. A -78 °C, l'échange obéit au mécanisme BONHOEFFER-FARKAS ; à -I96 °C la réaction est du type en chaînes. Un changement de mécanisme selon la température a déjà été observé sur les catalyseurs au platine (95) et sur des fils de nickel (2I).

Les résultats expérimentaux sur les échantillons dopés par le gallium et le lithium montrent que l'activité catalytique de l'oxyde de nickel est peu modifiée lorsque certains ions étrangers sont incorporés au réseau de l'oxyde de nickel. Le dopage de l'oxyde de nickel par chauffage sous vide à 250 °C agit essentiellement sur la structure chimique superficielle du catalyseur et un peu sur sa structure électronique. Il est donc difficile de relier l'activité catalytique dans l'échange H_2 - D_2 et la structure électronique de l'oxyde de nickel.

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

Le but de nos recherches était de préciser le mécanisme de la réaction d'échange isotopique hydrogène-deutérium au contact de l'oxyde de nickel pur ou contenant des cations étrangers tels que le lithium ou le gallium.

La technique expérimentale choisie, c'est-à-dire le couplage du système réactionnel avec un circuit chromatographique, permet d'étudier la cinétique de la réaction d'échange d'une manière simple et rapide.

L'oxyde de nickel préparé par décomposition de l'hydroxyde de nickel sous vide poussé (10^{-6} torr) et à basse température (200 °C à 300 °C) possède une activité catalytique considérable vis-à-vis de l'échange hydrogène-deutérium. Nous avons été amené à étudier cette réaction à très basse température (-196 °C à -78 °C).

L'étude de la chimisorption de l'hydrogène et l'étude cinétique de l'échange ont permis de proposer différents mécanismes réactionnels suivant le domaine de température où la réaction s'effectue.

Nous avons mis en évidence, trois types d'adsorption d'hydrogène sur l'oxyde de nickel.

A la température de l'azote liquide, l'adsorption physique est prépondérante. Le fait que l'échange hydrogène-deutérium s'effectue avec une vitesse faible à -196 °C, montre qu'il existe une chimisorption dissociante de l'hydrogène à cette

température. Cette forme ne peut être distinguée expérimentalement de l'adsorption physique.

A -78 °C, la plus grande partie de l'hydrogène s'adsorbe de manière réversible et dissociante. L'hydrogène est probablement lié avec les cations de l'oxyde de nickel au moyen d'une liaison de type covalent. La surface de l'oxyde de nickel n'est pas énergétiquement uniforme car le taux de recouvrement est très faible (0,009 pour une pression partielle d'hydrogène de IOO torr).

Cette chimisorption réversible se retrouve à la température ambiante. Cependant, à cette température, intervient un troisième type d'adsorption qui est irréversible. Cette chimisorption peut être expliquée par un transfert d'électrons de l'hydrogène aux défauts accepteurs du solide provoqués par la présence d'oxygène excédentaire. La fraction de surface intéressée par l'adsorption irréversible est très faible pour un échantillon d'oxyde de nickel préparé sous vide à 250 °C.

La réaction d'échange hydrogène-deutérium a été étudiée à -78 °C. L'oxyde de nickel utilisé présente une activité catalytique considérable puisque la réaction est totale au bout de quelques dizaines de minutes.

Après une période d'induction, la loi cinétique par rapport au temps est du premier ordre ainsi que le prévoyaient les calculs théoriques basés sur les hypothèses de BONHOEFFER-FARKAS et d'ELEY-RIDEAL. Seul, le premier mécanisme permet d'interpréter les résultats expérimentaux de l'étude de la vitesse initiale de réaction, en fonction de la pression totale des réactifs. Le mécanisme de BONHOEFFER-FARKAS peut être représenté par les équations suivantes :

$$H_{2(g)} + 2\,S \rightleftharpoons 2\,SH$$

$$D_{2(g)} + 2\,S \rightleftharpoons 2\,SD$$

$$SH + SD \longrightarrow 2\,S + HD_{(g)}$$

S représente un site actif, SH et SD des atomes

d'hydrogène et de deutérium chimisorbés. L'étape déterminante est la désorption du produit de réaction.

L'étude de l'échange sur des surfaces d'oxyde de nickel partiellement couvertes par des gaz tels que l'oxygène ou le gaz carbonique montre que les sites actifs sont les cations superficiels de l'oxyde.

Cependant, la surface n'est pas énergétiquement uniforme. En effet, tous les cations superficiels ne sont pas également actifs. Une faible fraction de la surface (I % environ) participe à l'échange hydrogène-deutérium.

Nous avons mis en évidence une interaction entre l'hydrogène et les oxygène excédentaires contenus initialement dans l'échantillon d'oxyde de nickel. Ce phénomène est responsable de la période d'induction observée pour des taux de transformation inférieurs à IO %. Tout traitement qui augmente ou diminue la concentration superficielle de l'oxygène excédentaire entraîne une modification de la période d'induction.

La reproductibilité des résultats obtenus à -78 °C n'est pas toujours bonne. En cherchant un moyen de stabiliser l'activité catalytique de l'oxyde de nickel, nous avons mis au point un traitement d'activation qui augmente considérablement cette activité. En vue d'une mesure suffisamment précise, nous avons été conduit à étudier l'échange hydrogène-deutérium à -I96 °C.

Le traitement d'activation consiste à soumettre un échantillon d'oxyde de nickel fraîchement préparé, à l'action des réactifs, à la température ambiante, à le refroidir à -I96 °C, puis à évacuer rapidement les réactifs ayant réagi.

Plusieurs hypothèses ont été envisagées pour interpréter les modifications de surface entraînées par le traitement préalable. En particulier, le rôle du nickel métallique, considéré généralement comme catalyseur de l'échange H_2 - D_2 à basse température, a été étudié. La teneur de nos échantillons en

nickel métallique a été modifiée artificiellement par augmentation de la température de préparation ou par dopage par les ions gallium ou encore par réduction par l'hydrogène.

Dans ces trois cas l'activité catalytique n'augmente pas lorsque s'accroît la teneur en nickel métallique. Au contraire, l'activité diminue lorsque la teneur en Ni° est importante (réduction de NiO par H_2 à 200 °C). Le nickel métallique se forme au détriment des cations superficiels qui sont les sites actifs dans l'échange H_2 - D_2.

L'étude cinétique de l'échange à -I96 °C ainsi que l'étude du phénomène d'activation nous ont conduit à proposer une hypothèse qui rend compte des faits expérimentaux observés. Pendant le traitement préalable à la température ambiante, une fraction des réactifs est chimisorbée sous une forme dissociante irréversible à -I96 °C. Ces atomes peuvent s'échanger avec le nouveau mélange réactionnel, suivant le mécanisme imaginé par ELEY-RIDEAL :

$$SH + S'D_2 \rightleftharpoons SD + S'HD$$

$$SD + S'H_2 \rightleftharpoons SH + S'HD$$

SH, SD sont des atomes H et D chimisorbés pendant le traitement préalable.

$S'H_2$, $S'D_2$ sont des molécules H_2 et D_2 adsorbées physiquement.

Les échantillons dopés par le gallium ou le lithium présentent une activité catalytique très voisine de celle de l'oxyde de nickel pur, aussi bien à -78 °C qu'à -I96 °C. L'énergie apparente d'activation à -I96 °C est de I kcal/mole pour l'oxyde de nickel pur et dopé par le lithium. L'introduction d'ions étrangers dans le réseau cristallin de NiO ne provoque pas de modifications importantes de la surface active dans l'échange hydrogène-deutérium, alors que la structure chimique superficielle de NiO est très nettement modifiée soit par l'introduction du lithium (création des lacunes anioniques), soit par l'introduction

du gallium (création des lacunes cationiques et formation de nickel métallique). L'influence d'un tel dopage est par contre nettement observée sur l'activité catalytique de NiO dans l'oxydation de l'oxyde de carbone à la température ambiante. Mais dans ce dernier cas l'affinité de la surface vis-à-vis de l'oxygène varie suivant la nature des défauts créés par les agents dopants. Il est par contre possible que les défauts de structure précédents, n'interviennent pas dans la chimisorption de l'hydrogène et de son isotope. Cette adsorption aurait lieu exclusivement sur une faible fraction d'ions Ni^{++} superficiels. Ainsi, l'activité catalytique dans l'échange hydrogène-deutérium à basse température serait liée à des propriétés très localisées de la surface de l'oxyde de nickel.

BIBLIOGRAPHIE

(I) LANGMUIR J., Trans. Faraday Soc., I7, 6I7, (I92I).

(2) TAYLOR H. S., J. Am. Chem. Soc., 53, 578, (I93I).

(3) ADKINS H., J. Am. Chem. Soc., 44, 2I75, (I922).

(4) DOWDEN D.A. et WELLS D., Actes du deuxième congrès sur la Catalyse Paris (I960), I499, Technip Ed., Paris, (I96I).

(5) DOWDEN D.A., J. Chem. Soc., 242, (I950).

(6) BOUDART M., J. Am. Chem. Soc., 74, I53I, (I952).

(7) SCHWAB G.M., Angew. Chemie, 2, 59, (I963).

(8) HAUFFE K. et ENGEL H.J., Z. Elektrochem., 57, 773, (I953).

(9) AIGRAIN D. et DUGAS C., Z. Elektrochem., 56, 366, (I952).

(I0) WEISZ P.B., J. Chem. Phys., 20, I483, (I952).

(II) WAGNER C. et HAUFFE K., Z. Elektrochem., 44, I72, (I938).

(I2) GARNER W.E., GRAY T.J. et STONE F.S., Proc. Roy. Soc., AI97, 294, (I949).

(I3) WOLKENSTEIN Th., J. Chim. Phys. URSS, 22, 3II, (I948). 24, I068, (I950). 25, I2I4, (I95I).

(I4) WOLKENSTEIN Th., Théorie électronique de la Catalyse sur les semi-conducteurs, Masson et Cie Ed., Paris, (I96I).

(I5) FARKAS A. et FARKAS L., Proc. Roy. Soc., AI44, 467, (I934).

(I6) FARKAS A., Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy hydrogen, Cambridge University Press. Ed., (I935).

(I7) SCHWAB G.M. et KILLMANN E., Bull. Soc. Chim. Belge, 67, 305, (I958)

(I8) HALL W. K., LUTINSKI F. E. et HASSEL J. A., Trans. Faraday Soc., 60, I823, (I964).

(I9) BORESKOV G. K. et NEKIPELOV V. N., Kinetica i Kat., 8, (4), 84I, (I967).

(20) TAYLOR H. S. et SADEK H., J. Am. Chem. Soc., 72, II68, (I950).

(21) ELEY D. D. et NORTON P. R., Disc. Faraday Soc., 41, 135, (1966).

(22) ZHAVORONKAVA K. N., BORESKOV G. K. et NEKIPELOV V. N., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 177, 1124, (1967).

(23) ELEY D. D., Proc. Roy. Soc., A178, 452, (1941).

ELEY D. D. et RIDEAL E. K., Proc. Roy. Soc., A178, 429, (1941).

(24) KUCHAEV V. L. et BORESKOV G. K., Kinetika i Kat., 1, 356, (1960).

(25) MOORE G. E., TAYLOR E. H. et SMITH H. A., J. Chem. Phys., 66, 1241, (1962).

(26) ADVENKO M. A., BORESKOV G. K. et SLIN'KO M. G., Problemi Kinetika i Kataliz, 9, 61, (1957).

(27) KUMMER J. T. et EMMETT P. H., J. Phys. Chem., 56, 258, (1952).

(28) SCHOLTEN J. J. F. et KONVALINKA J. A., J. Cata., 5, 1, (1966).

(29) SHIGEHARAY et OSAKI A., J. Cata., 10, (2), 183, (1968).

(30) MOLINARI E., Gazz. Chim. Ital., 85, 930, (1955).

(31) PARRAVANO G., J. Chem. Phys., 24, 783, (1956).

(32) HECKELSBERG L. F., CLARK A. et BAILEY G. C., J. Pys. Chem., 60, 559, (1956).

(33) KRAUSE A., Bull. Acad. Sci. Pol., 8, 207, (1960).

(34) OTSUKA K. et KEII T., Nippon Kagaku Zasshi, 89, (11), 1032, (1968).

(35) Mc IVER D. S. et TOBIN H. H., J. Phys. Chem., 65, 1665, (1961).

(36) BEEBE R. A. et DOWDEN D. A., J. Am. Chem. Soc., 60, 2912, (1938).

(37) WELLER S. W. et VOLTZ S. E., J. Am. Chem. Soc., 75, 5227, (1953). 76, 4695, (1954).

(38) Mc IVER D. S. et TOBIN H. H., J. Phys. Chem., 64, 451, (1960).

(39) BRIONES A. G. et GARCIA DE LA BANDA J. F., Ann. Real. Esp. Fis. i Quim., LXII, 103, (1966).

(40) HINDIN S. G. et WELLER S. W., J. Phys. Chem., 60, 1506, (1956).

(41) PINES H. et RAVOIRE J., J. Phys. Chem., 65, 1859, (1961).

(42) HOLM V. C. F. et BLUE R. W., Ind. Eng. Chem., 43, 50I, (I95I).

(43) HARRIS J. R. et ROSSINGTON D. R., J. Cata., I4, I07, (I969).

(44) STONE F. S. et DE K. S., Nature, I94, 570, (I962).

DE K. S., ROSSITER M. J. et STONE F. S., Third International Congress on Catalysis, Amsterdam, (I964), 520, Butterworths ed., (I965).

(45) ASHMEAD D. R., ELEY D. D. et RUDHAM R., Trans. Faraday Soc., 59, 207, (I963). J. of Cata., 3, (3), 280, (I964).

(46) DOWDEN D. A., Mc Kensie N. et TRAPNELL B. M. W., Proc. Roy. Soc., A237, 245, (I956).

(47) CLARK A., Ind. Eng. Chem., 45, I476, (I953).

(48) HOLM V. C. F. et BLUE R. W., Ind. Eng. Chem., 44, I07, (I952).

(49) HAUFFE K., Advances in Catalysis, VII, 2I3, (I955).

(50) PARRAVANO G. et BOUDART M., Advances in Catalysis, VII, 50, (I955)

(5I) TEICHNER S. J., MARCELLINI R. P. et RUE P., Advances in Catalysis, IX, 458, (I957).

(52) MARCELLINI R. P., RANC R. E. et TEICHNER S. J., Actes du deuxième congrès sur la Catalyse, Paris, (I960, 289, Technip Ed., (I96I).

(53) COUE J., GRAVELLE P. C., RANC R. E., RUE P. et TEICHNER S. J., Third International Congress on Catalysis, Amsterdam, (I964), 46, Butterworthsed., (I965).

(54) NIYAHARA K. et TSUMURA A., J. of Research Institute for Catalysis, Hokkaido University, IX, 42, (I96I).

(55) UREY H. C. et RITTENBERG J., J. Phys. Chem., I, I37, (I933).

(56) GOULD A. S., BLEAKNEY W. et TAYLOR H. S., J. Phys. Chem., 2, 362, (I934).

(57) RAVOIRE J., Rapport CEA N° I066, (I959).

(58) BUCUR R., MERCEA I. et MERCEA V., Studii Cercetari Fiz., I0, 753, (I959).

(59) BONHOEFFER K. F. et HARTECK P., Z. Physik. Chem., B4, II3, (I929)

(60) BLEAKNEY W., Phys. Rev., 40, 496, (I932).

(6I) VAN HOOK W. A. et EMMETT P. H., J. Phys. Chem., 65, 87, (I96I).

(62) BASMADJIAN P., Can. J. Chem., 38, I4I, (I960).

(63) MELKONIAN G. A. et REPS B., Z. Elektrochem., 58, 6I6, (I954).

(64) OHKOSHI S., FUJITA Y. et KWAN T., Bull. Soc. Chem. Japan, 3I, 770, (I958). 3I, 772, (I958).

(65) FUJITA Y. et KWAN T., Japan Analyst, I2, I5, (I963).

(66) MOORE W. R. et WARD H. R., J. Phys. Chem., 64, 832, (I960).

(67) CARTER E. H. et SMITH H. A., J. Phys. Chem., 67, I5I2, (I963).

(68) BOTTER F., DE LA PERRIERE G. et TISTCHENKO S., Rapport CEA N° I962 (I96I).

(69) AKHTAR S. et SMITH H. A., Chem. Rev., 3, 26I, (I964).

(70) DIRIAN G. et BOTTER F., Rapport CEA N° 589, (I956).

(7I) VENUGOPOLAN M. et KUSTCHKE K. O., Can. J. Chem., 4I, 548, (I963).

(72) CERCY C. et BOTTER F., Bull. Soc. Chim. France, 23I5, (I962). 3383, (I965).

(73) GENTY C. et SCHOTT R., Anal. Chem., 42, (I), 7, (I970).

(74) MERLIN A. et TEICHNER S. J., Compt. Rend., 236, I892, (I952).

(75) TEICHNER S. J. et MORRISON J. A., Trans. Faraday Soc., 5I, 96I, (I955).

(76) EL SHOBAKY G. Thèse Lyon, 403, (I966).

(77) EL SHOBAKY G., GRAVELLE P. C. et TEICHNER S. J., 90ème Congrès National Sociétés Savantes (Nice), I, I96, (I965).

(78) EL SHOBAKY G., GRAVELLE P. C. et TEICHNER S. J., Bull. Soc. Chim. France, 3244, 325I, 3670, (I967).

(79) TRAPNELL B. M. W. et HAYWARD D. O., Chemisorption, Butterworths ed., London, (I964).

(80) WOLKENSTEIN Th., Advances in Catalysis, I2, I89, (I960).

(8I) ROGINSKI S. Z. et TSELINSKAYA T. S., Zh. Fiz. Khim. URSS, 2I, 2I9, (I947).

(82) CHARMAN H. B., DELL R. M. et TEALE S. S., Trans. Faraday Soc., 59, 453, (1963).

(83) PEERS A. M., J. of Cata., 4, 672, (1965).

(84) GRAY T. J. et DARBY P. W., J. Phys. Chem., 60, 209, (1956).

(85) COTTON J. D. et FENSHAM P. J., Trans. Faraday Soc., 59, 1444, (1963).

(86) PARRAVANO G. et DOMENICALLI C. A., J. Chem. Phys., 26, 359, (1957)

(87) VERWEY E. J. H., Semi-conducting Materials, p. 151, Butterworths ed., London, (1951).

(88) MORIN F. J., Bell Syst. Techn. J., 37, 1047, (1958).

(89) VAN HOUTEN S., J. Phys. Chem. Solids, 17, 7, (1960).

(90) PERAKIS N., J. Phys. Rad., 23, 96, (1962).

(91) EL SHOBAKY G., GRAVELLE P. C., TEICHNER S. J., TRAMBOUZE Y. et TURLIER P., J. Chim. Phys., 64, 324, (1967).

(92) BONHOEFFER K. F. et FARKAS A., Trans. Faraday Soc., 28, 242, (1932).

(93) RIDEAL E. K., Proc. Cambridge Phil. Soc., 35, 130, (1939).

(94) ELEY D. D., Trans. Faraday Soc., 44, 216, (1948).

(95) BORESKOV G. K. et VASSILEVITCH A. A., Actes du deuxième congrès sur la Catalyse, Paris, 1095, Technip Ed., Paris, (1961).

(96) SCHWAB G. M. et KILLMANN E., Actes du deuxième congrès sur la Catalyse, Paris, 1046, Technip Ed., Paris, (1961).

(97) CAMPBELL K. C. et THOMSON S. J., Trans. Faraday Soc., 57, 269, (1961).

(98) CHARMANN H. B. et DELL R. M., Nature, 197, 284, (1963).

(99) GRAVELLE P. C. et TEICHNER S. J., J. Chim. Phys., 61, 527, 1089, (1964).

(100) COUE J., Thèse Lyon, (1963).

(101) GRAVELLE P. C., EL SHOBAKY G. et URBAIN H., C. R. Acad. Sci., 262, 549, (1966).

(I02) BAILLY J. C. et TEICHNER S. J., Bull. Soc. Chim. France, 2722, (I966).

(I03) DE BOER J. H. et VERWEY E. J. W., Proc. Phys. Soc., 47, 59, (I937).

(I04) ELEY D. D. et SHOOTER J., J. of Cata., 2, 259, (I963).

COUPER A. et ELEY D. D., Disc. Faraday Soc., 8, I950, (I950).

(I05) DAVIDOVA I. R. et KIPERMAN S. L., Kinetika i Kat., 6 (I), I37, (I965).

(I06) GRAVELLE P. C., MARTY G., EL SHOBAKY G. et TEICHNER S. J., Bull. Soc. Chim. France, I5I7, (I969).

(I07) GRAVELLE P. C., EL SHOBAKY G. et TEICHNER S. J., J. of Cata., I4, 4, (I969).

(I08) RICHARD S., Travaux non publiés.

(I09) ROGINSKI S. Z. et TSELINSKAYA T. F., J. Phys. Chem. URSS, 2I, 9I9, (I947).

(II0) PARRAVANO G., J. A. C. S., 74, II94, (I952).

(III) KLEMPERER D. F. et ANDERSON J. S., Proc. Roy. Soc., A258, 350, (I960).

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION I

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATIERES PREMIERES

A - APPAREILLAGE 7

I - Obtention et stockage des mélanges réactionnels 7

II - Enceinte réactionnelle ..... IO

III - Circuit chromatographique II

B - MATIERES PREMIERES I7

I - Réactifs gazeux I7

II - Catalyseurs I7

a) Oxyde de nickel pur I7

b) Oxyde de nickel dopé par le lithium I8

c) Oxyde de nickel dopé par le gallium 20

CHAPITRE II

ETUDE DE LA CHIMISORPTION DE L'HYDROGENE

A - INTRODUCTION 2I

B - TECHNIQUE EXPERIMENTALE 22

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX 23

I - Adsorption de l'hydrogène à 25 °C 23

II - Adsorption de l'hydrogène à -78 °C 25

III - Adsorption de l'hydrogène à -I96 °C 28

D - INTERPRETATION DES RESULTATS 28

E - CONCLUSIONS 32

CHAPITRE III

ETUDE CINETIQUE DE L'ECHANGE HYDROGENE-DEUTERIUM A -78 °C

A - LOIS CINETIQUES THEORIQUES 35

I - Hypothèse de BONHOEFFER-FARKAS 35

II - Hypothèse de RIDEAL et ELEY 39

III - Hypothèse de SCHWAB et KILLMANN 41

IV - Conclusions 41

B - MODE OPERATOIRE 42

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX 44

I - Echange en présence de catalyseurs préparés à 200 °C 44

II - Echange en présence de catalyseurs préparés à 250 °C 55

III - Echange en présence de catalyseurs contenant des espèces chimisorbées 55

IV - Echange en présence de catalyseurs dopés par le lithium 62

V - Résumé et conclusions 64

CHAPITRE IV

ETUDE CINETIQUE DE L'ECHANGE HYDROGENE-DEUTERIUM A -196 °C

A - EXPERIENCES PRELIMINAIRES 69

B - ETUDE DU TRAITEMENT D'ACTIVATION 72

I - Normalisation du traitement d'activation 72

II - Etude du mécanisme d'activation 72

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX 82

I - Allures dec courbes cinétiques 82

II - Influence de la température 85

III - Influence de la pression totale des réactifs .. 89

D - RESUME ET CONCLUSIONS 98

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES ..... IOI

BIBLIOGRAPHIE IO7

Vu :

Les Membres du Jury,

M. PRETTRE

S.J. TEICHNER

E. ROTH

G. DIRIAN

Vu et accordé le Permis d'imprimer

LYON, le 3 Février 1971

Le Président de l'Université Claude Bernard

J. BOIDIN